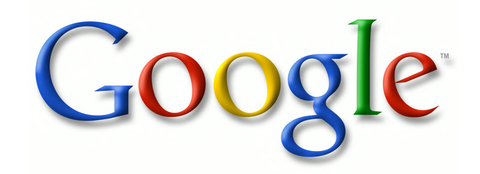



3 3433 06907002 1











JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU HALLE.

JAHRGANG 1846.

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1846.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU HALLE.

NEUN UND DREISSIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

H. BLEY, FISCHER, KNOP, v. KOBELL, NAUMANN, OSANN, FÜRST ZU SALM-HORSTMAR, SCHNEDERMANN, SCHULTZE, SCHWEITZER, UNGER, WÖHLER.

LEIPZIG 1846.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt des neun und dreissigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes und viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes und achtes Heft.

Chemische Tafeln

zur

Berechnung der Analysen

u. s. w.

Nach den neuesten Bestimmungen entworfen

von

R. F. Marchand.

I n h a l t.

I. Tafeln zur Berechnung der Analysen.

II. Erläuterungen und Bemerkungen.

I.

Tafeln zur Berechnung der Analysen.

I.

Ueber die Niederschläge, welche die kaustischen und die kohlensauren Alkalien in der Lösung des Alauns und der schwefelsauren Thonerde erzeugen.

Von

Dr. *H.* **Bley**, Gymnasiallehrer in Bernburg.

Fällt man die kalte Lösung des Alauns oder der schwefelsauren Thonerde mit einer ungenügenden Menge von kaustischem oder kohlensaurem Alkali oder mit einem Ueberschuss von kaustischem Ammoniak, so erhält man eine basisch-schwefelsaure Thonerde.

Von diesen Verbindungen ist bis jetzt nur die untersucht worden, welche kaustisches Ammoniak aus neutraler schwefelsaurer Thonerde fällt. Berzelius hat dafür die Formel $\ddot{\text{Al}}\dddot{\text{S}} + 9\dot{\text{H}}$ aufgestellt *); er giebt nicht an, ob das Ammoniak in ungenügender Menge oder im Ueberschuss angewandt wurde.

Ich habe die Verbindung, welche Ammoniak in ungenügender Menge erzeugt, dargestellt, weil es der Gang meiner Untersuchungen mit sich brachte, und ein anderes Resultat erhalten. Die Verbindung, welche überschüssiges Ammoniak aus kalter schwefelsaurer Thonerdelösung fällt, habe ich nicht untersucht, wohl aber den entsprechenden Niederschlag aus kalter Alaunlösung. Er ist, wie die Niederschläge, welche die kaustischen und kohlensauren Alkalien, in ungenügender Menge zu kalter Alaun- oder schwefelsaurer Thonerdelösung gesetzt, fällen, nur ein Gemenge, und ich kann deshalb die Uebereinstimmung der Berzelius'schen Analyse mit einer einfachen Formel nur für zufällig halten.

Auch die Beschaffenheit der von den Niederschlägen durch kaustische und kohlensaure Alkalien in ungenügender Menge ab-

---

*) Berzelius's Lehrbuch.

filtrirten Flüssigkeiten, welche Thonerde, mit den verschiedensten Mengen von Schwefelsäure verbunden, enthalten, bestätigt die Ansicht, dass die Niederschläge selbst nur Gemenge sind.

Ehe ich zu den einzelnen Analysen übergehe, will ich einige allgemeine Bemerkungen über die Darstellung und die Eigenschaften der hier behandelten Niederschläge und der davon abfiltrirten Flüssigkeiten voranschicken.

Bekanntlich entsteht erst ein bleibender Niederschlag, wenn man eine gewisse Menge des Alkali's zu der Lösung gesetzt hat. Sichere Merkmale für die noch ungenügende oder überschüssige Menge des Alkali's bieten der Zusatz von Alkali zu der abfiltrirten Flüssigkeit und die Anwendung des Reagenzpapiers dar. Bei der ungenügenden Menge des kaustischen oder kohlensauren Alkali's giebt die abfiltrirte Flüssigkeit mit dem betreffenden Alkali einen Niederschlag und röthet das Lakmuspapier. Letztere Eigenschaft ist namentlich deshalb bemerkenswerth, weil man bisher behauptet hat, dass diese Flüssigkeit, „neutraler Alaun" genannt, neutral reagire. Die folgenden Analysen werden zeigen, dass diese Flüssigkeit von sehr variabler Zusammensetzung ist. Die am stärksten basische, welche mir vorgekommen ist, entsprach fast der Zusammensetzung $\dddot{\bar{A}}l\ \dddot{S}$; sie war nämlich, mit Vernachlässigung des schwefelsauren Kali's, $\dddot{\bar{A}}l\ \dddot{S}_{1,041}$. Die am meisten saure, welche ich kennen gelernt habe, hatte die Zusammensetzung $\dddot{\bar{A}}l\ \dddot{S}_{12,75}$. Lässt man die abfiltrirte Flüssigkeit ruhig stehen, so scheidet sich immer mehr Niederschlag aus, und die Flüssigkeit wird verhältnissmässig immer reicher an Schwefelsäure. Auf die Zusammensetzung der Niederschläge scheint die Zeit des Absatzes ohne Einfluss zu sein, wie ich später beweisen werde.

Versetzt man die abfiltrirte Flüssigkeit mit Wasser, so zersetzt sie sich und scheidet einen stark basischen Niederschlag ab; deshalb muss man bei der Darstellung der Niederschläge ein trocknes Filter anwenden und beim Aussüssen die Vorsicht gebrauchen, die oberste Schicht des Niederschlags, welche sich beim ersten und zweiten Auswaschen abgesetzt hat, durch Schütteln mit etwas Wasser und Neigen des Filters zu entfernen. Eine kleine Verunreinigung des Niederschlags ist unvermeidlich; doch kann sie unmöglich das Resultat der Analysen zweifelhaft machen.

Die Niederschläge selbst sind Gemenge, man mag die überstehende Flüssigkeit abfiltrirt haben, wenn man will. Von welchen Umständen das Verhältniss der Schwefelsäure zur Thonerde abhängt, lässt sich durchaus nicht angeben. Auch der Niederschlag durch überschüssiges kaustisches Ammoniak aus kalter Alaunlösung ist nur ein Gemenge; er ist sehr stark basisch, weil das überschüssige Ammoniak sehr viel Schwefelsäure auszieht.

Diese Niederschläge sind bekanntlich äusserst schwierig auszuwaschen; besonders lange wird das schwefelsaure Kali festgehalten. Frisch gefällt, sind sie flockig, weiss, auf dem Filter am Rande durchscheinend. Im lufttrockenen Zustande erscheinen sie weiss und undurchsichtig. Sie lösen sich leicht in kalter verdünnter Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure, mit Ausnahme des stärker basischen Niederschlags, welchen überschüssiges kaustisches Ammoniak aus kalter Alaunlösung fällt; dieser löst sich nur in erwärmter Säure leicht.

Werden die völlig ausgewaschenen Niederschläge durch ungenügende Mengen der Alkalien auf einem Filter mit Lakmustinctur übergossen, so färben sie diese, bei vollkommener Unauflöslichkeit in Wasser, augenblicklich roth und ziehen den rothen Farbstoff an. Ein Theil des rothen Farbstoffes bleibt anfangs aufgelöst; bei öfterem Filtriren wird jedoch die Flüssigkeit immer blässer und zuletzt ganz farblos, indem der Niederschlag sich mit dem Farbstoff verbindet und sich daher auf der Oberfläche mit einer rothen Schicht überzieht. Dass diese eine wirkliche chemische Verbindung ist, geht daraus hervor, dass sie, bei noch so lange fortgesetztem Auswaschen mit destillirtem Wasser, nicht im mindesten entfärbt wird. — Diese Eigenschaft der weniger basischen schwefelsauren Thonerden zeigt wiederum recht auffallend, welche schwache Basis die Thonerde ist, da sie den Charakter der stärkeren Säure, selbst bei überwiegender Atomzahl, nicht aufzuheben vermag.

Uebergiesst man dagegen den vollständig ausgewaschenen Niederschlag aus Alaun durch überschüssiges kaustisches Ammoniak auf einem Filter mit Lakmustinctur, so wird diese augenblicklich vollständig entfärbt; der Niederschlag wird blau, indem seine oberste Schicht eine chemische Verbindung mit dem blauen Farbstoffe eingeht, die durch destillirtes Wasser nicht im minde-

sten angegriffen wird. Bei dieser höchst basischen Verbindung tritt also die Wirkung der Säure nicht mehr hervor.

1) Der Niederschlag, welchen *kaustisches Ammoniak*, in einer zur vollständigen Fällung *nicht hinreichenden* Menge zu einer *kalten* Lösung von *schwefelsaurer Thonerde* gesetzt, hervorbringt*), ist im lufttrockenen Zustande eine compacte, harte Masse, auf dem Bruche eben und schwach glänzend. Beim Zusammenreiben mit kaustischem Kali entwickelt er durchaus keinen Ammoniakgeruch.

Aus der salzsauren Lösung wurde die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt, und nach Abscheidung des überschüssig zugesetzten Chlorbaryums die Thonerde durch kohlensaures Ammoniak.

I. 1,218 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 0,593 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,392 Grm. Thonerde.

II. 0,824 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 0,4679 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,3001 Grm. Thonerde.

In 100 Theilen enthält also die Verbindung:

	I.	II.
Thonerde	32,18	36,42
Schwefelsäure	16,75	19,51
Wasser	51,07	44,07
	100,00	100,00.

2) Der Niederschlag aus *kalter Alaunlösung* durch eine *ungenügende* Menge von *kaustischem Ammoniak* ist lufttrocken eine zusammenhängende, aber leicht zu pulvernde Masse. Kali konnte weder durch Platinchlorid, noch durch Eindampfen der durch kaustisches und kohlensaures Ammoniak von der Thonerde befreiten salzsauren Lösung und Glühen der erhaltenen Salzmasse aufgefunden werden; eben so wenig Ammoniak.

I. 0,956 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 0,5045 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,360 Grm. Thonerde.

II. 1,296 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 0,6569 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,5947 Grm. Thonerde.

---

*) Im Allgemeinen liess ich die Niederschläge 2 bis 3 Tage stehen, ehe ich die überstehende Flüssigkeit abfiltrirte. In den Fällen, wo ich anders verfahren bin, habe ich diess jedesmal besonders angegeben.

Eine zweite, von Neuem dargestellte Portion des Niederschlags lieferte folgende Resultate:

III. 0,312 Grm. des Niederschlags gaben 0,174 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,113 Grm. Thonerde.

IV. 0,370 Grm. des Niederschlags gaben 0,182 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,143 Grm. Thonerde.

	I.	II.	III.	IV.
Thonerde	37,66	45,89	36,22	38,65
Schwefelsäure	18,14	17,42	19,17	16,92
Wasser	44,21	36,69	44,62	44,43
	100,01	100,00	100,01	100,00.

Die von III und IV abfiltrirte Flüssigkeit *) wurde in zwei Portionen getheilt. Die eine wurde in einem Kolben mit kaustischem Kali versetzt und das Ammoniak durch Erhitzung in einen Cylinder mit verdünnter Salzsäure getrieben; die Menge des Salmiaks betrug nach vollständigem Eindampfen und Trocknen 0,390 Grm., welche 0,1251 Grm. Ammoniak entsprechen. Die im Kolben rückständige Flüssigkeit wurde mit Salzsäure sauer gemacht und dann durch kaustisches und kohlensaures Ammoniak die Thonerde gefällt = 0,0836 Grm. Die andere Portion der Flüssigkeit wurde mit Salzsäure etwas angesäuert, dann mit Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt und nach Ausscheidung des überschüssigen Chlorbaryums durch Schwefelsäure noch ein Ueberschuss von Schwefelsäure zugesetzt. Dann ward durch kaustisches und kohlensaures Ammoniak die Thonerde gefällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit ward eingedampft und die erhaltene Salzmasse im Platintiegel so lange schwach geglüht, bis alle flüchtigen Bestandtheile entwichen waren. Zuletzt wurde das saure schwefelsaure Kali bei starker Glühhitze durch kohlensaures Ammoniak zersetzt. Ich erhielt 1,2704 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,0242 Grm. Thonerde und 0,243 Grm. schwefelsaures Kali.

Auf 1 Atom Schwefelsäure kommen also nach obigen Analysen 0,0432 Atome Thonerde, 0,2556 Atome Kali und 0,1936 Atome Ammoniak. Zieht man von der ganzen Menge der Schwe-

*) Eben so wurden die zur Analyse bestimmten Flüssigkeiten im Allgemeinen 2 bis 3 Tage nach der Erzeugung des Niederschlags abfiltrirt.

felsäure die mit Kali und Ammoniak zu einfach-schwefelsauren Salzen verbundenen Mengen ab, so bleiben auf 0,0432 Atome Thonerde 0,5508 Atome Schwefelsäure, oder auf 1 Atom Thonerde 12,75 Atome Schwefelsäure. Die Flüssigkeit enthält also viel mehr Säure als irgend ein bekanntes schwefelsaures Salz. Sie ist übrigens, wie alle diese Flüssigkeiten, offenbar nur als ein Gemenge zu betrachten.

Ferner wurde *kalte Alaunflüssigkeit* nochmals mit *kaustischem Ammoniak* in *ungenügender* Menge niedergeschlagen und die überstehende Flüssigkeit abfiltrirt. Letztere wurde analysirt, der Niederschlag dagegen nicht weiter untersucht. Die eine Portion der abfiltrirten Flüssigkeit lieferte 0,657 Grm. Salmiak, 4,0314 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,0568 Grm. Thonerde. Die andere gab 2,7197 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,0337 Grm. Thonerde und 0,548 Grm. schwefelsaures Kali. Die Bestandtheile der Flüssigkeit stehen also in folgenden Gewichtsverhältnissen:

0,9348	Grm.	Schwefelsäure,	
0,0383	„	Thonerde (nach a)	0,036 Grm. im Mittel,
0,0337	„	„ (nach b)	
0,2963	„	Kali,	
0,1420	„	Ammoniak.	

Auf ein Atom Schwefelsäure enthält daher die Flüssigkeit 0,03 Atome Thonerde (im Mittel), 0,269 Atome Kali und 0,355 Atome Ammoniak. Zieht man von der ganzen Menge der Schwefelsäure die an Kali und Ammoniak gebundenen Quantitäten ab, so bleiben auf 0,03 Atome Thonerde 0,376 Atome Schwefelsäure, oder auf 1 Atom Thonerde 12,533 Atome Schwefelsäure.

3) *Alaunlösung* wurde *kalt* mit einer *ungenügenden* Menge von sorgfältig bereitetem (*anderthalb*-) *kohlensaurem Ammoniak* niedergeschlagen. Lufttrocken ist der Niederschlag ziemlich hart, auf dem Bruche eben und schwach glänzend. Platinchlorid wies in der mit Alkohol versetzten salzsauren Lösung eine geringe Verunreinigung durch Kali nach.

I. 0,840 Grm. des Niederschlags lieferten 0,343 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,244 Grm. Thonerde und 0,007 Grm. schwefelsaures Kali.

II. 0,780 Grm. des Niederschlags gaben 0,4515 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,290 Grm. Thonerde und 0,015 Grm. schwefelsaures Kali.

III. 1,843 Grm. des Niederschlags lieferten 1,0072 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,8103 Grm. Thonerde; das schwefelsaure Kali ward nicht bestimmt.

	I.	II.	III.
Thonerde	29,05	37,18	43,97
Schwefelsäure	14,04	19,87	18,78
Kali	0,48	1,03	
Wasser	56,44	41,92	
	100,01	100,00.	

Ferner ward *kalte Alaunlösung* von Neuem mit (*anderthalb*-) *kohlensaurem Ammoniak* in *ungenügender* Menge gefällt und die überstehende Flüssigkeit abfiltrirt und analysirt. Die eine Portion davon lieferte 0,433 Grm. Salmiak, 3,3747 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,0993 Grm. Thonerde; die andere gab 4,4943 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,1285 Grm. Thonerde und 0,884 Grm. schwefelsaures Kali. Die Zusammensetzung der Flüssigkeit ist also folgende:

1,5448 Grm. Schwefelsäure,
0,1323 - Thonerde (nach a) }
0,1285 - - (nach b) } 0,1304 Grm. im Mittel,
0,4780 - Kali,
0,1847 - Ammoniak.

Auf 1 Atom Schwefelsäure kommen also 0,0658 Atome Thonerde (im Mittel), 0,2629 Atome Kali und 0,2793 Atome Ammoniak. Wenn man von der ganzen Menge der Schwefelsäure die mit Kali und Ammoniak verbundenen Mengen abzieht, so bleiben 0,4578 Atome. Auf 1 Atom Thonerde kommen daher 6,957 Atome Schwefelsäure.

4) *Kalte Alaunlösung* wurde mit einer *ungenügenden* Menge

von *kohlensaurem Kali* gefällt; der lufttrockene Niederschlag ist leicht zerreiblich.

I. 1,404 Grm. des Niederschlags gaben 0,642 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,510 Grm. Thonerde.

II. 0,802 Grm. des Niederschlags gaben 0,4161 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,3105 Grm. Thonerde.

	I.	II.
Thonerde	36,32	38,72
Schwefelsäure	15,74	17,83
Wasser	47,93	43,45
	99,99	100,00.

Ferner wurde eine *vollständig gesättigte kalte Alaunlösung* mit einer *ungenügenden* Menge von *kohlensaurem Kali* gefällt und der entstandene Niederschlag *sogleich* abfiltrirt und mit den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln ausgewaschen. Die abfiltrirte Flüssigkeit setzte beim Stehen noch einen reichlichen Niederschlag ab; dieser ward *nach 2 Tagen* auf einem Filter gesammelt und ausgesüsst. Die abfiltrirte Flüssigkeit setzte selbst nachher noch einen geringen Niederschlag ab; sie wurde *einen Tag später* wieder filtrirt, dann mit Salzsäure versetzt und analysirt.

III. 0,580 Grm. des sogleich abfiltrirten Niederschlags gaben 0,281 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,242 Grm. Thonerde.

IV. 0,480 Grm. des nach 2 Tagen abfiltrirten Niederschlags gaben 0,2246 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,1924 Grm. Thonerde.

	III.	IV.
Thonerde	41,72	40,08
Schwefelsäure	16,66	16,08
Wasser	41,62	43,83
	100,00	99,99.

Wiewohl nun beide Niederschläge (III und IV) der Formel $\dddot{A}l_2 \dddot{S} + 12\dot{H}$ ziemlich entsprechen, indem diese

2 $\ddot{Al}$	=	128,466	40,97
$\dddot{S}$	=	50,117	15,98
12 $\dot{H}$	=	135,000	43,05
		313,583	100,00

erfordert, so halte ich beide Verbindungen wegen der Analogie mit den übrigen Niederschlägen doch nur für Gemenge. Sehr wichtig aber ist der Umstand, dass der später abgesetzte Niederschlag in seiner Zusammensetzung mit dem ersten fast übereinstimmt, indem daraus hervorgeht, dass die Zeit des Absatzes auf die Zusammensetzung des Niederschlags keinen entscheidenden Einfluss äussert.

Die nach 3 Tagen abfiltrirte Flüssigkeit gab 2,1378 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,1958 Thonerde und 0,938 Grm. schwefelsaures Kali. Sie enthält also ausser 2,8342 Atomen schwefelsauren Kali's 2 Atome Schwefelsäure auf 1,005 Atome Thonerde, was die einfache Zusammensetzung $\ddot{Al}\,\dddot{S}_2$ anzudeuten scheint. Gleichwohl ist diese Uebereinstimmung mit einer rationellen Formel nur zufällig, wie sich namentlich aus der folgenden Analyse ergiebt.

Eine *verdünnte kalte Alaunlösung* wurde mit *kohlensaurem Kali* in *ungenügender* Menge niedergeschlagen und nach 2 Tagen abfiltrirt. Sie gab bei der Analyse 5,0464 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,1041 Grm. Thonerde und 3,183 Grm. schwefelsaures Kali. Sie enthält also auf 1 Atom Schwefelsäure 0,0468 Atome Thonerde und 0,843 Atome Kali; zieht man die an Kali gebundene Menge der Schwefelsäure von der ganzen Menge der Schwefelsäure ab, so bleiben 0,157 Atome derselben auf 0,0468 Atome Thonerde, oder 3,355 Atome Schwefelsäure auf 1 Atom Thonerde.

5) Zu *kalter Alaunlösung* wurde *kaustisches Kali* in *ungenügender* Menge gesetzt und der entstandene Niederschlag ausgewaschen. Er bildet im lufttrockenen Zustande eine leicht zerreibliche Masse.

I. 0,584 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 0,284 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,223 Grm. Thonerde.

II. 0,795 Grm. des Niederschlags lieferten 0,3701 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,3214 Grm. Thonerde.

III) 0,309 Grm. des Niederschlags gaben 0,1558 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,1307 Grm. Thonerde.

	I.	II.	III.
Thonerde	38,18	40,43	42,30
Schwefelsäure	16,71	16,00	17,35
Wasser	45,10	43,57	40,36
	99,99	100,00	100,01.

Dieser Niederschlag, namentlich die zweite Portion desselben, nähert sich zwar in seiner Zusammensetzung der Formel $\ddot{\mathrm{A}}\mathrm{l}_2\ddot{\mathrm{S}}+12\dot{\mathrm{H}}$, gleich den Niederschlägen (III) und (IV) durch kohlensaures Kali, ist aber dennoch nur für ein Gemenge zu halten. Für letztere Ansicht sprechen, ausser der Analogie mit den übrigen Niederschlägen, auch die nicht unbedeutenden Differenzen, welche die Analyse ergiebt.

Eine *verdünnte kalte Alaunlösung* wurde mit *kaustischem Kali* in *ungenügender* Menge niedergeschlagen und die überstehende Flüssigkeit *sogleich* abfiltrirt und analysirt. Ich erhielt 3,6485 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,0138 Grm. Thonerde und 2,706 Grm. schwefelsaures Kali. Also kommen nach Abzug der an Kali gebundenen Menge von Schwefelsäure 1,041 Atome derselben auf 1 Atom Thonerde. Der verhältnissmässig starke Thonerdegehalt dieser Flüssigkeit erklärt sich daraus, dass sie sogleich vom Niederschlage abfiltrirt worden ist, ehe sie sich weiter zersetzen konnte.

Eine nähere Untersuchung verdienen die Producte, welche aus den von den Niederschlägen durch ungenügende Mengen der kaustischen und kohlensauren Alkalien abfiltrirten Flüssigkeiten durch Verdunstung, Erhitzung, Versetzen mit Wasser u. s. w. entstehen; ich behalte mir hierüber eine besondere Arbeit vor.

6) Was den Niederschlag betrifft, welchen ein *Ueberschuss* von *kaustischem Ammoniak* aus *kalter Alaunlösung* fällt, so ist er im lufttrockenen Zustande eine weisse, durchscheinende, harte Masse, von muscheligem, fettglänzendem Bruche. Er enthält durchaus kein Ammoniak.

I. 1,070 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 0,2025 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,5063 Grm. Thonerde.

II. Von einer neu dargestellten Portion des lufttrockenen Nie-

derschlags wurden 0,658 Grm. analysirt. Es blieb beim Auflösen in Salzsäure ein unlöslicher Rückstand, der lufttrocken 0,105 Grm. wog. Dieser war farblos, durchsichtig, glänzend, klebte am Filter und liess sich leicht zerreiben. Er enthielt Schwefelsäure, Thonerde und Wasser, dagegen weder Kali noch Ammoniak. Die von dem unlöslichen Rückstande abfiltrirte Auflösung lieferte 0,042 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,3023 Grm. Thonerde.

	I.	II.
Thonerde	47,32	54,67
Schwefelsäure	6,50	2,60
Wasser	46,18	42,73
	100,00	100,00.

Versetzt man die kalte Lösung des Alauns oder der schwefelsauren Thonerde mit einem Ueberschusse eines kohlensauren Alkali's, so erhält man entweder eine basisch-kohlensaure Thonerde, oder ein Doppelsalz von basisch-kohlensaurer Thonerde mit dem betreffenden kohlensauren Alkali. Aber auch diese Niederschläge sind blos Gemenge.

Man hat behauptet, dass diese Niederschläge stets kohlensaures Alkali enthielten. Ich habe mich aber durch die sorgfältigsten Untersuchungen überzeugt, dass sie in vielen Fällen ganz frei von kohlensaurem Alkali sind, theils mit Platinchlorid, theils indem ich die von Thonerde befreite salzsaure Lösung eindampfte und die erhaltene Salzmasse glühte, theils endlich, indem ich die kohlensaure Verbindung mit Schwefelsäure zersetzte, die Lösung zur Sirupsdicke eindampfte und krystallisiren liess. Ich habe durch das letztere Verfahren mir namentlich aus der durch kohlensaures Ammoniak gefällten basisch-kohlensauren Thonerde mehrmals krystallisirte schwefelsaure Thonerde dargestellt, die weder bei mikroskopischer Untersuchung, noch beim Auflösen in sehr wenig Wasser, noch durch Reagentien eine Spur von Ammoniakalaun erkennen liess. Man muss übrigens, um die schwefelsaure Thonerde aus der basisch-kohlensauren Verbindung darzustellen, einen Ueberschuss von Schwefelsäure anwenden und nachher die krystallisirte Verbindung durch Fliesspapier abtrocknen und mit

sehr wenig Wasser abwaschen; denn wendet man einen Ueberschuss von basisch-kohlensaurer Thonerde an, so erhält man $\frac{2}{3}$ schwefelsaure Thonerde, die beim Verdünnen mit Wasser $\frac{1}{3}$ schwefelsaure Thonerde niederfallen lässt.

Diese basisch-kohlensauren Thonerdeniederschläge sind alle im frisch gefällten Zustande flockig, weiss, auf dem Filter am Rande durchscheinend; beim Trocknen backen sie schwach zusammen und werden undurchsichtig. Sie sind viel leichter auszuwaschen als die basisch-schwefelsauren Thonerden. Ihr specifisches Gewicht ist viel geringer als das der letzteren. In Wasser sind sie ganz unlöslich und daher geschmacklos; eben so sind sie auch in kohlensaurem Wasser vollkommen unlöslich. Ich liess, um ihr Verhalten in dieser Beziehung zu studiren, eine gewogene Menge einer jeden von diesen Verbindungen einen halben Tag lang in einer wohl verkorkten und verkehrt aufgestellten Flasche mit frisch dargestellter Kohlensäurelösung von 11° R. an einem kühlen Orte stehen. Darauf wurde die Flüssigkeit schnell abfiltrirt und dann aufgekocht, wobei sie keine Spur eines Niederschlags absetzte. Dass die eben abfiltrirte Flüssigkeit noch stark kohlensäurehaltig war, gab die Röthung des Lakmuspapiers zu erkennen. Zur Controlirung dieses Resultates wurde auch jedesmal der Niederschlag auf dem lufttrockenen Filter gewogen; sein Gewicht ward stets unverändert gefunden. Dagegen hat Th. de Saussure*) gefunden, dass Thonerdehydrat in geringer Menge in kohlensaurem Wasser sich auflöse. Die basisch-kohlensauren Thonerden und die entsprechenden Doppelsalze sind dagegen leicht löslich unter Aufbrausen in kalter concentrirter, so wie in erwärmter verdünnter Salzsäure und Salpetersäure, und in erwärmter verdünnter Schwefelsäure.

Uebergiesst man diese Niederschläge auf einem Filter mit Lakmustinctur, so entfärben sie diese augenblicklich und werden selbst an der Oberfläche blau, indem sie sich mit dem Farbstoff chemisch verbinden; denn Wasser zieht auch hier nichts aus.

Durch anhaltendes gelindes Glühen lässt sich Wasser und Kohlensäure aus den basisch-kohlensauren Thonerden austreiben.

---

*) Gmelin's Handbuch Bd. II, S. 295.

Eine Trennung des Wassers von der Kohlensäure durch sehr schwaches Glühen ist nicht ausführbar. Man glüht am besten scharf, um reine Thonerde aus diesen Verbindungen darzustellen. Letztere erscheint, je nachdem die kohlensaure Thonerde gepulvert oder als zusammenhängende Masse geglüht wurde, mehr körnig oder in harten, eckigen Stücken.

Uebergiesst man eine basisch-kohlensaure Thonerde mit kaustischem Ammoniak und lässt sie damit einige Zeit in einer luftdicht verschlossenen Flasche stehen und filtrirt dann die Lösung schnell, so findet man sie in geringem Grade thonerdehaltig, indem sie beim Aufkochen wenige Flocken abscheidet, die mit Kobaltsolution die bekannte Reaction geben. Die Auflösung enthält etwas kohlensaures Ammoniak, indem sie aus neutralen Barytsalzen einen weissen, in Säuren unter Brausen löslichen Niederschlag fällt. Offenbar ist also die kohlensaure Thonerde durch das Ammoniak zersetzt worden; es hat sich kohlensaures Ammoniak und Thonerdehydrat gebildet, und letzteres hat sich in geringer Menge im Ammoniak gelöst. Der ungelöste Rückstand enthält hauptsächlich unveränderte basisch-kohlensaure Thonerde; er löst sich daher in concentrirter Salzsäure unter starkem Aufbrausen.

Erwärmt man basisch-kohlensaure Thonerde anhaltend mit einer Auflösung von Alaun und von schwefelsaurem Kali, so löst sich die Verbindung allmählig, unter Entwickelung von Kohlensäure, indem sich offenbar sogenannter neutraler Alaun bildet.

1) Zu einer *kalten Alaunlösung* wurde sorgfältig bereitetes (*anderthalb*-) *kohlensaures Ammoniak im Ueberschuss* gesetzt und einige Stunden damit hingestellt. Lufttrocken ist der Niederschlag zusammenhängend, aber leicht zerreiblich.

I. 0,975 Grm. des lufttrockenen Niederschlags wurden in die von H. Rose angegebene Gasentbindungsflasche hineingeschüttet, welche mit verdünnter Salzsäure angefüllt und mit einem Gasentbindungsrohr versehen ist, das in eine Chlorcalciumröhre mündet. Da die Verbindung langsam zersetzt wird, so konnte ich sie aus einem kleinen trocknen Reagentienglase in die geöffnete Flasche mit Salzsäure hineinschütten, ohne einen Verlust besorgen zu dürfen. Die Menge des angewandten Niederschlags wurde dadurch bestimmt, dass das damit angefüllte, wohl verkorkte

Reagentienglas tarirt, daraus der Niederschlag in die Flasche geschüttet und der dadurch hervorgebrachte Gewichtsverlust bestimmt wurde. Kohlensäure 0,066 Grm., Thonerde 0,4553 Grm.

II. 0,800 Grm. des Niederschlags gaben 0,044 Grm. Kohlensäure und 0,3824 Grm. Thonerde.

	I.	II.
Thonerde	46,70	47,80
Kohlensäure	6,77	5,50
Wasser	46,53	46,70
	100,00	100,00.

Eine neu dargestellte Portion des Niederschlags wurde schon *nach einer Viertelstunde* auf das Filter gebracht. Der lufttrokkene Niederschlag unterschied sich äusserlich nicht von dem obigen, gab aber beim Zusammenreiben mit kaustischem Kali einen Ammoniakgeruch und hinterliess beim Auflösen in Säuren einen nicht unbedeutenden Rückstand, der lufttrocken eine farblose, durchsichtige, glänzende, spröde, am Filter anklebende, leicht zerreibliche Masse bildete. Dieser Rückstand enthielt kein Ammoniak, wohl aber gab Chlorbaryum in der mit kohlensaurem Natron geschmolzenen und dann in Salzsäure gelösten Masse Schwefelsäure zu erkennen. Kali fehlte. Dieser Rückstand ist also unzersetzt gebliebene basisch-schwefelsaure Thonerde. Die Untersuchung ergab, dass die in Salzsäure lösliche Portion des Niederschlags durch kohlensaures Ammoniak im Ueberschusse völlig frei von Schwefelsäure war.

III. 1,066 Grm. des lufttrockenen Niederschlags hinterliessen beim Auflösen in Salzsäure 0,219 Grm. unlöslichen Rückstand, Kohlensäure 0,103 Grm., Thonerde 0,4275 Grm.

IV. 0,735 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 0,138 Grm. unlöslichen Rückstand, 0,081 Grm. Kohlensäure und 0,3179 Grm. Thonerde.

	III.	IV.
Thonerde	50,47	53,25
Kohlensäure	12,16	13,57
Wasser und Ammoniak	37,37	33,18
	100,00	100,00.

2) Der Niederschlag, welchen *überschüssiges kohlensaures Kali* in einer *kalten Alaunlösung* hervorbringt, wurde nach einigen Stunden auf ein Filter gebracht und ausgewaschen. Lufttrocken bildet er eine zusammenhängende Masse von mässiger Härte. Er enthält keine Spur von Kali und Schwefelsäure.

I. 0,800 Grm. des Niederschlags lieferten 0,051 Grm. Kohlensäure und 0,396 Grm. Thonerde.

II. 1,138 Grm. des Niederschlags gaben 0,060 Grm. Kohlensäure und 0,5235 Grm. Thonerde.

	I.	II.
Thonerde	49,50	46,00
Kohlensäure	6,37	5,27
Wasser	44,12	48,73
	99,99	100,00.

3) Eine *kalte* Auflösung von *neutraler schwefelsaurer Thonerde* wurde durch *überschüssiges kohlensaures Kali* gefällt und einige Stunden damit in Berührung gelassen. Der lufttrockene Niederschlag war eine zusammenhängende, aber leicht zerreibliche Masse. Er enthielt weder Kali noch Schwefelsäure.

I. 1,314 Grm. des Niederschlags gaben 0,086 Grm. Kohlensäure und 0,597 Grm. Thonerde.

II. 0,606 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 0,069 Grm. Kohlensäure und 0,2921 Grm. Thonerde.

	I.	II.
Thonerde	45,43	48,20
Kohlensäure	6,54	11,39
Wasser	48,02	40,41
	99,99	100,00.

Die sehr veränderliche Zusammensetzung aller dieser Niederschläge giebt die sicherste Bestätigung der Ansicht, dass die basisch-schwefelsauren Thonerden, welche in dem Augenblicke niederfallen, wo ungenügende Mengen der kaustischen oder kohlensauren Alkalien zu kalter Alaunlösung gesetzt werden, nur Gemenge sind; denn wären diese von einfacher Zusammensetzung,

so würden sie auch durch überschüssiges kohlensaures Alkali in einfache kohlensaure Verbindungen umgewandelt werden.

Bringt man die sehr basische schwefelsaure Thonerde, welche aus kalter Alaunlösung durch überschüssiges Ammoniak gefällt wird, nach vollständigem Auswaschen mit überschüssigem kohlensaurem Alkali längere Zeit in Berührung, so ändert sie sich in ein Doppelsalz von basisch-kohlensaurer Thonerde mit dem betreffenden kohlensauren Alkali um. Ich habe diese Zersetzung mit anderthalb-kohlensaurem Ammoniak und mit kohlensaurem Kali ausgeführt; letztere Verbindung habe ich analysirt. Sie ist, wie vorauszusehen war, ebenfalls nur ein Gemenge. Lufttrocken bildete sie eine leicht zerreibliche, schon in kalter verdünnter Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure unter Aufbrausen leicht lösliche Masse. Doch blieb selbst beim anhaltenden Kochen mit Säure ein unlöslicher Rückstand, der getrocknet farblos, durchsichtig, glänzend war und stark am Filter anklebte. Er ward durch kohlensaures Natron aufgeschlossen und ergab sich als wasserhaltige basisch-schwefelsaure Thonerde, ohne Ammoniak- und Kaligehalt. Offenbar ist dieser Rückstand aus der zur Zersetzung durch überschüssiges kohlensaures Kali angewandten basisch-schwefelsauren Thonerde in die neue Verbindung unverändert übergegangen.

I. 1,265 Grm. der lufttrockenen Verbindung lieferten 0,090 Grm. unlöslichen Rückstand, 0,128 Grm. Kohlensäure, 0,444 Grm. Thonerde und 0,211 Grm. Chlorkalium.

II. 1,747 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 0,544 Grm. unlöslichen Rückstand, 0,259 Grm. Kohlensäure und 0,396 Grm. Thonerde; das Kali wurde nicht bestimmt.

	I.	II.
Kali	11,36	
Thonerde	37,79	32,92
Kohlensäure	10,89	21,53
Wasser	39,96	
	100,00.	

Beide hier angeführten Doppelsalze sind in kohlensaurem Wasser vollkommen unlöslich; auch gegen Lakmustinctur zeigen

sie dasselbe Verhalten wie die basisch-kohlensauren Thonerden.

Versetzt man kochende Alaunlösung mit ungenügenden Mengen kaustischer oder kohlensaurer Alkalien, oder mit einem Ueberschuss von (anderthalb-) kohlensaurem Ammoniak, so fällt ein basischer Alaun nieder, der aber ebenfalls nur ein Gemenge ist.

Diese Niederschläge sind im frisch gefällten Zustande körnig, dicht, weiss und undurchsichtig; getrocknet erscheinen sie pulverig, weiss, undurchsichtig, unlöslich in Wasser und daher geschmacklos, äusserst langsam auflöslich in kalter Salzsäure, Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure, allmählig löslich beim Erwärmen derselben. Sie sind äusserst schwierig auszuwaschen. Das specifische Gewicht dieser Niederschläge ist grösser als das der basisch-schwefelsauren Thonerden. Gegen die Lakmustinctur zeigen sie dasselbe Verhalten wie die aus der kalten Lösung der schwefelsauren Thonerde und des Alauns durch ungenügende Mengen kaustischer und kohlensaurer Alkalien gefällten Niederschläge.

Was die von diesen Niederschlägen abfiltrirten Flüssigkeiten betrifft, so haben sie die Eigenschaft, das Lakmuspapier zu röthen, und erkaltet, mit einer geringen Menge von kaustischem oder kohlensaurem Alkali nur vorübergehend einen Niederschlag zu erzeugen. Ich habe nur eine einzige von diesen Flüssigkeisen analysirt; doch verdienen sie namentlich wegen der Producte, die sie beim Erkalten, beim Eindampfen u. s. w. liefern, eine genauere Untersuchung, die ich später auszuführen gedenke.

1) Den basischen Alaun, welcher durch eine *ungenügende* Menge von *kaustischem Kali* aus *kochender Alaunlösung* gefällt wird, hat schon Riffault*) analysirt, und L. Gmelin**) hat nach der Analyse die Formel $\dot{K}\dddot{S} + 3\dddot{\overline{Al}}\dddot{S} + 9\dot{\overline{H}}$ berechnet. Ich muss aber, auf das Ergebniss meiner Analysen mich berufend, diesen Niederschlag für ein Gemenge erklären.

I. 1,320 Grm. des lufttrockenen Niederschlags lieferten 1,4189 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,4808 Grm. Thonerde und 0,219 Grm. schwefelsaures Kali.

---

*) *Annales de Chimie et de Physique, XVI, p.* 355.

**) Gmelin's Handbuch der Chemie, Aufl. 4. Bd. II, S. 310.

II. 0,963 Grm. des Niederschlags lieferten 1,0706 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,3859 Grm. Thonerde und 0,175 Grm. schwefelsaures Kali.

Eine neu bereitete Portion dieser Verbindung gab folgende Resultate:

III. 0,942 Grm. des Niederschlags lieferten 0,9092 Grm schwefelsauren Baryt, 0,272 Grm. Thonerde und 0,109 Grm schwefelsaures Kali.

IV. 0,297 Grm. des Niederschlags gaben 0,291 Grm. schwefel sauren Baryt und 0,0969 Grm. Thonerde; das Kali ward nich bestimmt.

	I.	II.	III.	IV.
Kali	8,97	9,83	6,25	
Thonerde	36,43	40,07	28,87	32,63
Schwefelsäure	36,95	38,22	33,17	33,64
Wasser	17,66	11,88	31,70	
	100,01	100,00	99,99	

Die von der zweiten Portion des Niederschlags *sogleich* ab filtrirte Flüssigkeit ward mit Salzsäure versetzt und analysirt sie lieferte 3,503 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,3539 Grm. Thon erde und 1,248 Grm. schwefelsaures Kali. Diess sind auf 1 Atom Thonerde 2,284 Atome Schwefelsäure und 2,076 Atome schwe felsaures Kali.

2) *Alaunlösung* wurde *kochend* durch eine *unzureichend* Menge von *kohlensaurem Kali* gefällt und eine Zeit lang dam im Kochen erhalten. Der mit den oben angegebenen Vorsichts maassregeln ausgewaschene Niederschlag lieferte folgende Re sultate:

I. 1,432 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 1,46 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,537 Grm. Thonerde und 0,542 Grm schwefelsaures Kali.

II. 0,501 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 0,524 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,1514 Grm. Thonerde; das Ka ward nicht bestimmt.

	I.	II.
Kali	20,46	
Thonerde	37,50	30,22
Schwefelsäure	35,10	36,01
Wasser	6,91	
	100,00.	

3) Der Niederschlag aus *kochender Alaunlösung* durch eine *ungenügende* Menge von sorgfältig dargestelltem (*anderthalb*-) *kohlensaurem Ammoniak* gab folgende Resultate:

I. 0,871 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 0,9147 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,3014 Grm. Thonerde und 0,145 Grm. schwefelsaures Kali.

II. 1,049 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 1,092 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,3268 Grm. Thonerde; das Kali wurde nicht bestimmt.

	I.	II.
Kali	9,00	
Thonerde	34,60	31,15
Schwefelsäure	36,10	35,75
Wasser	20,30	
	100,00.	

4) Zu *kochender Alaunlösung* wurde (*anderthalb*-) *kohlensaures Ammoniak im Ueberschuss* gesetzt und längere Zeit damit kochend erhalten. Um ganz sicher zu sein, dass wirklich ein Ueberschuss des Fällungsmittels angewandt worden, wurde eine kleine Menge der trüben Flüssigkeit abgegossen und nach dem Erkalten mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, wodurch nicht das mindeste Aufbrausen mehr entstand und eine alkalisch reagirende Flüssigkeit erhalten wurde. Nun wurde die Hauptmasse der Flüssigkeit wieder in's Kochen gebracht und nochmals mit einer bedeutenden Menge von kohlensaurem Ammoniak nach und nach versetzt, was natürlich jedesmal ein heftiges Aufschäumen zur Folge hatte. Obwohl nun die Flüssigkeit nach kürzerem Kochen alkalisch, nach längerem neutral reagirte, so ist dennoch der gefällte Niederschlag nicht eine kohlensaure Verbindung, sondern

ein basischer Alaun, der noch dazu wenig basisch ist. Es kann also selbst durch einen Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak keine kohlensaure Verbindung aus kochendem Alaun erhalten werden, wovon die Ursache offenbar in der ausserordentlichen Flüchtigkeit des kohlensauren Ammoniaks bei so hoher Temperatur liegt.

I. 1,513 Grm. der lufttrockenen Verbindung gaben 1,405 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,517 Grm. Thonerde und 0,347 Grm. schwefelsaures Kali.

II. 1,144 Grm. des lufttrockenen Niederschlags lieferten 1,0776 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,3557 Grm. Thonerde und 0,162 Grm. schwefelsaures Kali.

	I.	II.
Kali	12,43	7,66
Thonerde	34,17	31,09
Schwefelsäure	31,92	32,38
Wasser	21,48	28,87
	100,00	100,00.

Fällt man *kochende Alaunlösung* durch *überschüssiges kaustisches Ammoniak*, so erhält man eine sehr stark basische schwefelsaure Thonerde. Der frisch gefällte Niederschlag ist voluminös, flockig, weiss, am Rande schwach durchscheinend. Er entfärbt die Lakmustinctur augenblicklich und bedeckt sich mit einer blauen Schicht. Getrocknet bildet er eine weisse, kantendurchscheinende, harte Masse, auf dem Bruche eben bis flachmuschelig und schwach glänzend. Er löst sich nur äusserst langsam in kalter Salzsäure, Salpetersäure, verdünnter Schwefelsäure, leicht dagegen beim Erwärmen. Doch bleibt ein unlöslicher Rückstand, der eine weniger basische schwefelsaure Thonerde mit einer Spur von Kali ist.

I. 1,213 Grm. des lufttrockenen Niederschlags lieferten 0,455 Grm. unlöslichen Rückstand, 0,1176 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,3366 Grm. Thonerde.

II. 1,825 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 0,610 Grm. unlöslichen Rückstand, 0,1729 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,5281 Grm. Thonerde.

	I	II.
Thonerde	44,41	43,46
Schwefelsäure	5,33	4,89
Wasser	50,26	51,65
	100,00	100,00.

Der lufttrockene unlösliche Rückstand war eine farblose, durchsichtige, schwach fettglänzende Masse von geringer Härte. 0,200 Grm. des feingeriebenen Niederschlags wurden mit kohlensaurem Natron geglüht. Die zusammengesinterte Masse ward mit Wasser übergossen, darauf einige Tropfen Salzsäure zugegossen und das Gefäss bedeckt; nachdem alle Kohlensäure ausgetrieben war, wurde noch etwas Salzsäure zugesetzt und die Flüssigkeit so lange gekocht, bis sich Alles gelöst hatte. Die Schwefelsäure ward durch Chlorbaryum gefällt; schwefelsaurer Baryt 0,058 Grm. Dann wurde durch Schwefelsäure das überschüssige Chlorbaryum abgeschieden und durch kohlensaures Natron die Thonerde gefällt. Der wohl ausgewaschene Niederschlag wurde wieder in verdünnter Salzsäure gelöst und durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Thonerde 0,0872 Grm. Die von dem früheren Thonerdeniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Abdampfen concentrirt, durch Chlorbaryum die Schwefelsäure ausgefällt, dann durch kohlensaures Natron der überschüssige Baryt; endlich wurde die Kohlensäure durch einige Tropfen Salzsäure ausgetrieben und die Flüssigkeit vorsichtig zur Trockniss eingedampft. Zuletzt wurde die Schale mit einer Glasplatte bedeckt, um den Verlust durch Verknistern zu vermeiden. Die Salzmasse wurde in wenig Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Platinchlorid versetzt und beinahe zur Trockniss eingedampft. Dann wurde Alkohol von 60 $\frac{0}{0}$ zugesetzt und das Kaliumplatinchlorid auf einem Filter gesammelt und vorsichtig getrocknet. Seine Menge war jedoch unwägbar.

Thonerde	43,60
Schwefelsäure	9,95
Kali	Spur
Wasser	46,45
	100,00.

Man erhält ein *Doppelsalz von kohlensaurem Natron mit basisch-kohlensaurer Thonerde*, wenn man *kochende Alaunlösung* mit *anderthalb-kohlensaurem Natron im Ueberschuss* fällt und eine Zeit lang damit im Kochen erhält. Der frisch gefällte Niederschlag ist weiss, flockig, auf dem Filter am Rande schwach durchscheinend; lufttrocken ist er pulverig, weiss und undurchsichtig. Er ist leicht löslich unter Aufbrausen in kalter verdünnter Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure. Das Natron lässt sich in der Verbindung durch die Löthrohrreaction und durch Kieselflusssäure sehr gut nachweisen. Kali, so wie Schwefelsäure, sind abwesend. Uebrigens ist auch diese Verbindung nur ein Gemenge.

I. 1,222 Grm. der lufttrockenen Masse gaben 0,165 Grm. Kohlensäure, 0,377 Grm. Thonerde und 0,283 Grm. Chlornatrium.

II. 0,928 Grm. des lufttrockenen Niederschlags gaben 0,210 Grm. Kohlensäure und 0,3363 Grm. Thonerde; das Natron ward nicht bestimmt.

	I.	II.
Natron	12,36	
Thonerde	30,85	36,24
Kohlensäure	13,50	22,63
Wasser	43,29	
	100,00.	

Auf die Lakmustinctur wirkt dieses basisch-kohlensaure Doppelsalz eben so wie die einfach-kohlensauren Thonerden. Eben so ist es auch in kohlensaurem Wasser vollkommen unlöslich.

Als ich *kochende Alaunlösung* mit *überschüssigem kohlensaurem Kali* fällte, erhielt ich einmal eine Verbindung, welche basisch-kohlensaure Thonerde ohne Kaligehalt war, und das zweite Mal ein Thonerdehydrat. Erstere Verbindung war weiss, undurchsichtig, hart, leichtlöslich in concentrirter kalter Salzsäure und Salpetersäure. Letztere war frisch gefällt fast farblos und stark durchscheinend, gelatinös; lufttrocken eine feste, harte Masse, farblos, durchscheinend, von fettglänzendem, muscheligem Bruche. Säuren griffen diese Verbindung durchaus nicht an, nicht

einmal in der Siedehitze. Nur die zweite Verbindung habe ich quantitativ untersucht.

I. 0,645 Grm. der lufttrockenen Substanz wurden, um einen etwaigen Kohlensäuregehalt zu bestimmen, in ein Glaskölbchen geschüttet, dessen Pfropfen mit einer Chlorcalciumröhre in luftdichter Verbindung stand, und scharf geglüht. Es blieben im Kölbchen 0,371 Grm. Thonerde; die Chlorcalciumröhre hatte um 0,274 Grm. an Gewicht zugenommen, und es war also blos Wasser mit der Thonerde verbunden.

II. 0,780 Grm. des lufttrockenen Niederschlags hinterliessen beim Glühen im Platintiegel 0,380 Grm. Thonerde.

III. 0,393 Grm. des lufttrockenen Niederschlags hinterliessen 0,215 Grm. Thonerde.

	I.	II.	III.
Thonerde	57,52	48,72	54,71
Wasser	42,48	51,28	45,29
	100,00	100,00	100,00.

Auch diese Verbindung ist also nur ein Gemenge.

II.

Stickstoffbleioxyd, eine neue Verbindung.

Von

Dr. *H. Bley.*

Glüht man reines salpetersaures Bleioxyd anhaltend in einem nicht zu kleinen, bedeckten Porcellantiegel über der Spirituslampe, so bildet sich an der Oberfläche und im Innern der Masse eine schmuzig gelbrothe, amorphe Verbindung, während am Rande des Tiegels, wo die Hitze stärker ist, gelbes Bleioxyd entsteht. Glüht man die schmuzig gelbrothe Verbindung heftig in einem kleineren Tiegel, so wird sie ebenfalls zu gelbem Bleioxyd. Uebergiesst man sie mit Salpetersäure oder Essigsäure, so löst sie sich unter fortdauernder starker Entwickelung von Gasblasen. Ich

fing dieses Gas in einer mit verdünnter Salpetersäure angefüllten graduirten Glasröhre auf und versuchte zu wiederholten Malen, es mit Wasserstoff, der in den verschiedensten Verhältnissen damit gemengt wurde, zu verpuffen; aber stets vergebens. Brennende Körper verlöschen, wenn sie in das Gas hineingebracht werden. Also ist das Gas frei von Sauerstoff; die Entstehungsweise der gelbrothen Verbindung setzt es aber ausser Zweifel, dass das Gas Stickstoff sei.

Uebergiesst man die gelbrothe Verbindung mit Salzsäure, so bemerkt man eine schwache Chlorentwickelung, die von einem kleinen Gehalt an Mennige herrührt.

Zur Ermittelung des quantitativen Verhältnisses, in welchem Stickstoff und Bleioxyd in der gelbrothen Verbindung stehen, wurden folgende Versuche angestellt:

I. 1,150 Grm. der Verbindung wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst und das Gefäss sorgfältig bedeckt. Die Auflösung wurde von einem geringen Rückstande von Bleihyperoxyd, =0,003 Grm., abfiltrirt, mit Ammoniak neutralisirt und mit oxalsaurem Ammoniak gefällt. Das durch Glühen des Niederschlags erhaltene Bleioxyd wog 1,086 Grm.

II. 1,231 Grm. der Verbindung gaben 0,004 Grm. Bleihyperoxyd und 1,154 Grm. Bleioxyd.

III. 1,268 Grm. der Verbindung gaben 0,003 Grm. Bleihyperoxyd und 1,2191 Grm. Bleioxyd.

	I.		II.		III.	
Bleioxyd	1,0804	Grm.	1,1465	Grm.	1,2135	Grm.
Stickstoff	0,0610	„	0,0730	„	0,0459	„
Mennige	0,0086	„	0,0115	„	0,0086	„
	1,1500	„	1,2310	„	1,2680	„

Die procentische Zusammensetzung der reinen Verbindung ist daher folgende:

	I.	II.	III.
Bleioxyd	94,66	94,01	96,36
Stickstoff	5,34	5,99	3,64
	100,00	100,00	100,00.

Man hat also den gelbrothen Stoff nur als ein Gemenge verschiedener Verbindungen von Bleioxyd mit Stickstoff anzusehen.

III.

Analyse eines nekrotischen menschlichen Radius.

Von

Max Schultze,

Stud. med. zu Greifswald.

Ein nekrotisches Stück des Körpers des Speichenknochens eines skrophulösen Mannes von 30 Jahren wurde zur chemischen Analyse bestimmt. Der Sequester hatte 6 Jahre ausser Zusammenhang mit den übrigen Knochen im Arme gelegen und war endlich durch das nekrotische Geschwür ausgestossen worden. Derselbe zeigte sich fast weiss, war nicht fett anzufühlen, ziemlich abgerundet und wog 5 Grm.

Die Analyse habe ich im Laboratorium des Herrn Professor Dr. Schulze in Eldena ausgeführt. Der Gang bei derselben war folgender:

Es wurden 0,832 Grm. fein geschabt und bei 130° C. getrocknet. Sie verloren dabei 0,089 Grm. Wasser. Der trockne Rückstand wurde mit Aether digerirt, so lange sich Etwas löste. Die Menge des gelösten Fettes betrug 0,006 Grm.

Die Quantität der übrigen organischen Substanz ergab sich als Glühverlust zu 0,167 Grm.

Ausserdem wurde die Menge des Knochenknorpels noch aus 2 andern Portionen bestimmt. 0,629 Grm. Knochen verloren beim Glühen 0,246 Grm. Wasser, Fett und übrige organische Substanz, und 0,654 Grm. verloren 0,259 Grm. Berechnet man diese Angaben auf Procente, so ergeben sich aus dem ersten Versuch 20,14 p. C. Knochenknorpel, aus dem zweiten nach Abzug der dem Wasser und Fett zukommenden Menge 27,60 p. C., und aus dem dritten 28,11 p. C. Knochenknorpel. Es waren also jedenfalls die verschiedenen Partien des Sequesters in verschie-

denem Grade des Knochenknorpels beraubt und durchgängig ärmer daran als ein gesunder Röhrenknochen, wie die am Schlusse gegebene Zusammenstellung zeigt.

Von erdigen Bestandtheilen ergaben sich bei der qualitativen Analyse:

In Wasser lösliche Salze gar nicht.

Schwefelsäure konnte in der salpetersauren Lösung des ungeglühten Knochens nicht aufgefunden werden, und Chlor und Eisenoxyd nur in so unbedeutenden Spuren, dass eine Bestimmung bei der kleinen zur Disposition stehenden Menge nicht möglich gewesen wäre.

In der chlorwasserstoffsauren Lösung wurden kohlensaurer Kalk, phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Magnesia nachgewiesen.

Um den kohlensauren Kalk zu bestimmen, wurden 0,673 Grm. des geglühten Knochens mit 2,368 Grm. vorher entwässertem Borax zusammengeschmolzen. Dadurch wurden 0,034 Grm. Kohlensäure ausgetrieben. Rechnet man auf kohlensauren Kalk 44 p. C. Kohlensäure, so erhält man 0,079 Grm. kohlensauren Kalk. Die Kohlensäure war, wie sich beim Uebergiessen mit Salzsäure zeigte, vollständig ausgetrieben.

Zur Bestimmung des phosphorsauren Kalkes wurde aus der chlorwasserstoffsauren Lösung von 0,654 Grm. geglühten Knochens aller Kalk mit Schwefelsäure und Alkohol als schwefelsaurer Kalk gefällt. Es fanden sich 0,517 Grm. Gips. Diese enthalten, wenn im Gips 41,25 p. C. Kalk sind, 0,213 p. C. Kalk. Davon gehen für den kohlensauren Kalk 0,025 Grm. ab. Es bleiben 0,188 Grm. Kalk für den phosphorsauren Kalk. Berechnet man denselben nach der Formel $\dot{\mathrm{Ca}}_8 \ddot{\bar{\mathrm{P}}}_3$, so erhält man 0,368 Grm., nach der Formel $\dot{\mathrm{Ca}}_3 \ddot{\bar{\mathrm{P}}}$ dagegen 0,347 Grm.

Aus der von dem schwefelsauren Kalke abfiltrirten Lösung, in welcher noch neben der an den Kalk gebunden gewesenen Phosphorsäure die phosphorsaure Magnesia enthalten war, wurde, nach Entfernung des Alkohols durch Eindampfen, durch Zusatz von Ammoniak phosphorsaure Ammoniak-Talkerde niedergeschlagen, dieselbe abfiltrirt, bestimmt und geglüht. Es fanden sich 0,007 $\dot{\mathrm{Mg}}_2 \ddot{\bar{\mathrm{P}}}$.

Zur Bestimmung der in der Lösung jetzt noch enthaltenen Phosphorsäure wurden 0,688 Grm. reines Eisen in Eisenchlorid

verwandelt und diess jener Flüssigkeit beigemischt, darauf dem Gemenge überschüssiges Ammoniak zugesetzt und das ausgeschiedene Eisenoxydhydrat und phosphorsaure Eisenoxyd abfiltrirt und geglüht. Seine Menge betrug 1,134 Grm. Obige 0,688 Grm. Eisen geben 0,982 Eisenoxyd. Zieht man diese von 1,134 ab, so bleibt für die Phosphorsäure 0,152 Grm.

Nach der Formel $\dot{Ca}_8 \ddot{\bar{P}}_3$ verlangen die gefundenen 0,188 Grm. Kalk 0,180 Grm. Phosphorsäure, nach der Formel $\dot{Ca}_3 \ddot{\bar{P}}$ dagegen 0,159 Grm. Phosphorsäure, welchem letzteren Werthe die aus der Analyse sich ergebende Zahl 0,152 sich am meisten nähert. Im Folgenden ist jedoch die Formel $\dot{Ca}_8 \ddot{\bar{P}}_3$ zu Grunde gelegt.

Es folgt die Zusammenstellung meiner Analyse, auf Procente berechnet, unter No. I, wobei die Menge der organischen Substanz als Mittel der 3 oben beschriebenen Versuche gegeben ist, mit einer von Bibra *) an einem nekrotischen Knochenstücke ausgeführten unter No. II, so wie zur Vergleichung mit dem gesunden Knochen unter No. III eine von Marchand **) angestellte Analyse ebenfalls des Mittelstücks eines menschlichen Röhrenknochens, nämlich des *Femur* von einem 30jährigen Manne.

	I.	II.	III.
Wasser	10,70	—	—
Fett	0,80	1,22	—
Knochenknorpel, in Salzsäure löslich	0,00	—	5,02
Knochenknorpel, in Salzsäure unlöslich	25,25	19,58	27,23
phosphorsaurer Kalk	56,26	72,63	52,26
kohlensaurer Kalk	7,08	4,03	10,21
phosphorsaure Magnesia	0,07	1,93	1,05
Fluorcalcium	—	—	1,00
Chlornatrium	Spur	0,61	0,25
Natron	—	—	0,92
Eisenoxyd	Spur	—	1,05 (Eisenoxyd, Manganoxyd und Verlust zusammen)
Manganoxyd und Verlust	—	—	
	100,16	100,00	100,00.

*) Chemische Untersuchungen über die Knochen und Zähne, 1844, S. 302.

**) Lehrbuch der physiologischen Chemie, 1844, S. 90.

Organische Substanz	26,05	20,80	32,25
unorganische Substanz	74,11	79,20	68,75
	100,16	100,00	100,00.

Ausser dieser eben angeführten Analyse von Bibra hat derselbe noch 2 andere nekrotische Knochenstücke auf das Verhältniss der organischen zur unorganischen Substanz untersucht.

Er fand:

Unorganische Substanz	60,77	67,33
organische Substanz	37,87	31,58
Fett	1,36	1,09
	100,00	100,00.

Ferner hat Sebastian nach Simon *) bei Exfoliation der *Tibia* 60,87 p. C. anorganische Substanz und beim Stirnbein 60,00 p. C. gefunden.

Die chemische Zusammensetzung eines von einem thierischen Organismus abgelösten Theiles, der, wie die Sequester, früher am Leben des Organismus Theil nahm, dann, durch einen Krankheitsprocess aus seiner Verbindung gelöst, abstarb und ohne ausgestossen zu werden eine Zeit lang als todter Körper mitten zwischen lebenden Theilen lag, ist ein zu wiederholter Untersuchung auffordernder Gegenstand.

Bei den Knochen, wo eine solche Ablösung einzelner Stücke öfter vorkommt, könnte, begünstigt durch die physikalischen Bedingungen, denen sie ausgesetzt sind, eine Selbstentmischung ihrer organischen Substanz zu erwarten sein. Diese tritt aber nicht ein, sei es, dass der gehinderte Luftzutritt oder die lebendige Thätigkeit der umgebenden Organe ihr entgegenwirken. Dagegen findet eine Auflösung von Seiten der benachbarten Theile statt, durch welche nach und nach die leichter löslichen Bestandtheile, namentlich die organische Grundlage des Sequesters, theilweise resorbirt wird. Diess scheint aus den Resultaten der Bibra'schen und meiner Analyse zu folgen. Ja, selbst der Theil

*) Handbuch der angewandten medicinischen Chemie, 1842. Th. II, S. 508.

des Knochenknorpels, welcher sich bei gesunden Knochen wegen seiner innigen Verbindung mit den erdigen Bestandtheilen in verdünnter Salzsäure löst, war in dem von mir analysirten Sequester nicht mehr vorhanden, indem sich kaum eine Spur von organischer Substanz in dem salzsauren Auszuge fand.

IV.

Analyse von zwei menschlichen Speichelsteinen.

Von

Max Schultze,

Stud. med. zu Greifswald.

Durch die Güte des Herrn Professors Baum erhielt ich zwei sich durch ihre Grösse auszeichnende menschliche Speichelsteine zur chemischen Untersuchung. Da die wenigen bisher an menschlichen Speichelsteinen angestellten Analysen eine grosse Differenz in dem Gehalte an phosphorsaurem und kohlensaurem Kalke zeigen, die beiden von mir untersuchten Concretionen aber sehr wenig in ihrer Zusammensetzung von einander abweichen, so scheint mir die Veröffentlichung dieser, unter der Leitung des Hrn. Prof. Schulze in Eldena ausgeführten Analysen gerechtfertigt.

Die älteren Untersuchungen Wollaston's, Fourcroy's, Thomson's, Chaptal's über Speichelsteine sind in John's chemischen Tabellen, 1814, S. 46 angegeben. Phosphorsaurer Kalk und etwas organische Substanz werden dort als Bestandtheile genannt. Dasselbe Resultat erhielt John bei der Analyse eines Speichelsteines aus der *Parotis* und eines andern aus dem *Ductus Whartonianus* (Meckel's Archiv für Physiologie, Bd. VI, S. 602—604). Simon führt in seiner medicinischen Chemie S. 571 nur 2 nicht vollständige Analysen an, die eine von Poggiale, der 94 Procent phosphorsauren Kalk als unorganischen Bestandtheil des Speichelsteines angiebt, die andere von Wurzer angestellt, der die Hauptmasse aus kohlensaurem Kalk und Erdphosphaten zusammengesetzt fand. J. Vogel hat in seiner

pathologischen Anatomie, 1845, erste Abth. S. 331 folgen
von Wright (1—3), Bibra (4), Lecanu (5), Besson (
Golding Bird (7) ausgeführte Analysen zusammengestellt:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Kohlensaurer Kalk	81,3	79,4	80,7	13,9	20,0	15,0	2,0
phosphorsaurer Kalk	4,1	5,0	4,2	38,2	75,0	55,0	75,0
phosphorsaure Magnesia	—	—	—	5,1	—	1	—
in Wasser lösliche Salze	6,2	4,8	5,1	38,1	—	—	—
thierische Materie	7,1	8,5	8,3		5,0	25	23
Wasser und Verlust	1,3	2,3	1,7	6,3		2	—
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0.

In dieser Zusammenstellung tritt vorzüglich die bedeutende Abweichung in dem Gehalte an phosphorsaurem und kohlensaurem Kalke hervor.

Auffallend sind auch die geringen Mengen Wasser, welche in diesen Analysen angegeben sind.

Die beiden Speichelsteine, von welchen ich einen Theil zur Analyse erhielt, waren No. I aus dem *Ductus Whartonianus* eines 40jährigen, No. II aus der *Glandula submaxillaris* eines 40—50 Jahre alten Mannes. Ersterer hatte die Grösse einer Haselnuss, wog 3,740 Grammen, war an der Oberfläche warzig und von hellbrauner Farbe. Inwendig war er fast weiss und bestand aus concentrischen Lagen, die um 2 kleine, mit blossem Auge kaum erkennbare Kerne einer röthlichen, formlosen, in Säuren unlöslichen organischen Masse geschichtet waren. Der zweite bestand aus mehreren kleineren Stückchen, deren Gesammtgewicht 2,842 Grammen betrug. Die Oberfläche derselben war warzig und von grünlich-brauner Farbe, das Innere mehr weiss. Concentrische Lagen waren in den einzelnen Stückchen kaum zu erkennen. Bei der mikroskopischen Untersuchung fand sich bei beiden an der Oberfläche viel angetrockneter Schleim, Speichel und Epithelium-Schüppchen. Die unorganischen Bestandtheile waren nicht krystallinisch, sondern fein kugelig abgelagert.

Das Verfahren bei beiden Analysen war folgendes:

Das Wasser wurde aus dem vorher gepulverten Speichelsteine bei 120° ausgetrieben und bestimmt, das Fett mit Aether ausgezogen.

Die Menge der übrigen organischen Substanz wurde durch Glühen ermittelt. Dieselbe war vorzüglich an der Oberfläche angetrocknet, wurde durch Kochen in Wasser nicht in Leim verwandelt, von Alkohol und Kaliumeisencyanür nicht gefällt. Der in Säuren unlösliche Theil derselben bestand aus Epithelium-Schüppchen, der lösliche wahrscheinlich vorzugsweise aus Schleim des Speichels. Auf Speichelstoff konnte wegen der wenig charakteristischen Reactionen desselben und wegen der geringen Grösse der zu verwendenden Stücke nicht geprüft werden. In Wasser löste sich ausser einem Theile der organischen Substanz etwas Chlornatrium.

Bei der qualitativen Analyse der sauren Auflösung beider Speichelsteine fanden sich folgende Salze: phosphorsaurer Kalk,

kohlensaurer Kalk, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, phosphorsaures Eisenoxyd, Chlornatrium. Schwefelsaure Salze waren nicht aufzufinden.

Der phosphorsaure Kalk, die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia und das phosphorsaure Eisenoxyd wurden zusammen aus der salzsauren Lösung eines geglühten Theiles der Speichelsteine mit Ammoniak gefällt und die Gesammtmenge bestimmt, diese dann wieder in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak von Neuem gefällt und mit Essigsäure übersättigt, worauf das phosphorsaure Eisenoxyd, welches ungelöst zurückbleibt, abfiltrirt und bestimmt wurde. Aus diesem Filtrat wurde der an Phosphorsäure gebundene Kalk mit Schwefelsäure und Alkohol als Gips gefällt und bestimmt und auf 3basisch-phosphorsauren Kalk berechnet, endlich aus der vom Gips abfiltrirten Flüssigkeit mit Ammoniak die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt, dieselbe durch Glühen in phosphorsaure Magnesia verwandelt, gewogen und dann das ausgetriebene Ammoniak nach der procentischen Zusammensetzung $\dot{\mathrm{Mg}} = 31{,}82$ p. C., $\dddot{\mathrm{P}} = 54{,}96$ p. C., $\mathrm{NH}_3 = 13{,}22$ zugerechnet. Die Menge des Chlors wurde aus einem in Salpetersäure gelösten, ungeglühten Theile der Speichelsteine mit salpetersaurem Silberoxyd ermittelt und darnach das Chlornatrium berechnet.

Resultate der beiden Analysen.

	Speichelstein No. I.	No. II.
Wasser	7,93	8,08
Fett	2,50	1,33
organische Substanz, aus getrocknetem Speichelschleim und Epithelium bestehend	6,17	13,37
kohlensaurer Kalk	4,90	4,49
phosphorsaurer Kalk	73,27	68,10
phosphorsaure Ammoniak-Magnesia	4,13	3,15
phosphorsaures Eisenoxyd	0,68	0,75
Chlornatrium	0,42	0,73
	100,00	100,00.

Speichelsteine von pflanzenfressenden Haussäugethieren sind öfter untersucht worden. Immer ist in diesen die Menge des

hosphorsauren Kalkes unbedeutend gegen die des kohlensauren, während bei den menschlichen Speichelsteinen, wie aus den 9 ier angeführten Analysen, den einzigen mir bekannten, folgt, er phosphorsaure Kalk gewöhnlich als Hauptbestandtheil aufritt. Nur die drei von Wright analysirten enthalten eine überiegende Menge kohlensauren Kalk.

Speichelsteine vom Pferd und Esel haben Caventou, Lasaigne, Henry, Wurzer analysirt. Simon hat die Resulate, die sämmtlich 70—80 p. C. kohlensauren Kalk liefern, in einer medicinischen Chemie, Theil II, S. 572 zusammengestellt.

Neuerlich sind von Fürstenberg im Magazin für gesammte 'hierheilkunde von Gurlt u. Hertwig, 1846, S. 120 mehrere nalysen von Thierspeichelsteinen bekannt gemacht, von denen h drei zur Vergleichung mit der Zusammensetzung menschlicher peichelsteine anführen will. Auch in diesen ist eine auffallend eringe Menge Wasser angegeben.

No. I ist aus dem *Ductus Stenonianus* eines Pferdes, No. II as demselben Gange eines Rindes, No. III aus dem *Ductus Wirungianus* eines Rindes.

	I.	II.	III.
Kohlensaurer Kalk	83,519	83,197	91,65
phosphorsaurer Kalk	7,972	5,840	0,00
kohlensaure Magnesia	1,243	4,406	4,15
organische Materie	6,164	2,248	3,00
Wasser	1,102	4,309	1,20
	100,000	100,000	100,00.

V.

Das Guanin und seine Verbindungen.

Von

B. Unger.

(Auszug einer vom Verfasser aus Lieb. Ann. Bd. LIX mitgeth. Abhandlung.)

Den Gegenstand der folgenden Versuche bildet derselbe Körper, welchen ich im vorigen Jahre als Xanthin oder Harnoxyd beschrieb und der, wie es kürzlich dargethan wurde*), nicht identisch mit jenem ist, sondern seiner Zusammensetzung nach wesentlich von ihm abweicht. Während ausnahmsweise in menschlichen Harnblasen das Harnoxyd beobachtet wurde, fehlt in keiner Guanosorte das Guanin. Besonders reich daran ist der peruanische Guano, der afrikanische viel ärmer, und um es aus letzterem rein darzustellen, darf man Mühe und Zeit nicht sparen. Im Zustande vollkommener Reinheit ist das Guanin nicht gelblich gefärbt, sondern weiss, und seine Verbindungen mit Säuren sind farblos. So erhält man es, wenn grössere Massen mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure in der Wärme behandelt werden und man Sorge trägt, dass sich nicht Alles auflöse; das Ungelöste ist ein schon reineres Salz, welches man sammelt und einer gleichen Behandlung öfter unterwirft.

Das Guanin übt keine Reaction auf Pflanzenfarben, es ist in Wasser unlöslich. Einige Grammen wurden mit Wasser in ein Glasrohr eingeschlossen und auf 250° C. erhitzt. Unter so grossem Drucke schien es keine Veränderung zu erleiden.

Ich trug in ein schmelzendes Gemenge von kaustischem Kali und Salpeter etwa 2 Grm. Guanin ein; mit Salpetersäure übersättigt und mit Chlorbaryum versetzt, trat nicht die geringste Trübung ein, und auch nach 24 Stunden blieb die Flüssigkeit wasserklar. Indem diese Reaction die Abwesenheit von Schwefel darthut, lehrt sie, dass die Widersprüche, welche das Guanin zeigt, nicht auf der Vernachlässigung dieses Elementes beruhen.

---

*) Lieb. Ann. Bd. LVIII, S. 19, d. Journ. Bd. XXXVIII, S. 241.

1. *Die Platinverbindung.*

Bei der Darstellung des Platindoppelsalzes muss man, um ein und dasselbe Präparat zu erhalten, auf folgende Weise verfahren: Man fügt zu einer heiss gesättigten Lösung von Guanin in Salzsäure einen Ueberschuss von heisser, concentrirter Platinlösung und dampft bei Siedehitze das Gemisch zur Hälfte ein. Es findet hierbei keine Gasentwickelung statt, wenn die Platinchloridlösung frei war von einer Oxydationsstufe des Stickstoffes. Unter diesen Umständen erhält man nach dem Erkalten stets pomeranzengelbe Krystalle, welche, mit Alkohol oder Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, beim Verbrennen gegen 35 p. C. Platin liefern. Ihr Pulver ist citronengelb; sie sind in Wasser nicht viel löslicher als Platinsalmiak. Es ist nothwendig, dass bei ihrer Bereitung das Gemisch einige Zeit hindurch im Kochen erhalten werde, weil sonst Krystalle von salzsaurem Guanin mit dem Doppelsalze zugleich anschiessen, welche mechanisch nicht von einander getrennt werden können.

Die Analyse wurde nach den bekannten Methoden ausgeführt; um das Chlor zu bestimmen, wurde die Verbindung mit Soda geschmolzen, die gelöste Masse zur Austreibung des gebildeten Cyans mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Ammoniak digerirt und nach Entfernung des ausgeschiedenen Platins das Chlor als Chlorsilber gewogen.

In 100 Theilen wurden erhalten:

Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Chlor.	Platin.
10,32	1,96	12,30	32,00	35,09
10,98	1,98	„	31,94	35,13
10,32	1,88	„	31,92	34,74
„	„	„	31,72	34,95.

	Gefunden im Mittel.		Berechnet nach $C_{10}\,N_5\,H_5\,O_2\,Cl\,H,\,2\,Pt\,Cl_2 + 4\,HO$.
Kohlenstoff	10,54		10,66
Wasserstoff	1,94		1,78
Stickstoff	12,30		12,44
Chlor	31,89		31,52
Platin	34,98		35,07
Verlust	8,45	Sauerstoff	8,53
	100,00		100,00.

Schon früher hatte ich beim Trocknen der Verbindung durch einen Luftstrom bemerkt, dass das Gas bei seinem Austreten viele Stunden hindurch nicht aufhörte, Lakmuspapier zu röthen. Bei 15° betrug der Verlust in mehreren Stunden jedoch nur $\frac{1}{10}$ p. C., eine vorgelegte Silberlösung wurde kaum getrübt. Bei 100° entwich Wasser, ebenfalls eine Silberlösung kaum trübend; bei 120° war das Salz citronengelb und matt geworden. Der Verlust betrug 6,51 p. C. Aq.

6,51 p. C. Wasser entsprechen 4 Aequivalenten; die Berechnung verlangt 6,39 p. C.

Diese Verbindung ändert also bei gewöhnlicher Temperatur ihre Zusammensetzung nicht. Lässt man sie indessen lange über Schwefelsäure stehen, so werden die Krystalle an ihrer Oberfläche matt und es entweicht, namentlich im Anfange, mit dem Wasser zugleich ein wenig Salzsäure, welche eingelegtes Lakmuspapier röthet und dadurch zu dem Irrthum Veranlassung gab, dass eine wesentliche Menge Chlorwasserstoff sich freiwillig von derselben trenne.

Bei der Anordnung der Elemente dieser Verbindung zu einer Formel kommt sicher Vieles auf die Natur des entwässerten Salzes an; es könnte sich ja in verschiedene Bestandtheile zerlegt haben. Wird es indessen mit Alkohol übergossen, so löst sich kein Platinchlorid auf; es ist in Wasser sogar etwas schwerlöslicher geworden. In einer grossen Menge siedenden Wassers löst sich aber die Verbindung vollständig und es krystallisirt beim Erkalten das ursprüngliche Salz. Kohlensaures Natron löst sie mit Leichtigkeit und ohne Gasentwickelung auf und durch das Hinzufügen einer Säure schlägt sich wiederum die frühere Verbindung nieder.

Unmöglich kann daher das entwässerte Salz Guanin oder salzsaures Salz in ungebundenem Zustande enthalten; es ist mithin auch unwahrscheinlich, dass die 4 Aeq. Wasser ganz oder zum Theil die Rolle des Chlorwasserstoffes übernommen haben sollten; eine Ansicht, welcher ausserdem, weil kein analoger Fall für sie spricht, eine wesentliche Stütze fehlt; und folglich werden wir darauf geführt, als einfachsten Ausdruck für das Guanin die For-

mel: $C_{10} N_5 H_5 O_2$ anzunehmen, vorausgesetzt, dass diejenige des Doppelsalzes sei:

$$C_{10} N_5 H_5 O_2 Cl H, 2 Pt Cl_2 + 4 HO.$$

2. *Die salpetersauren Salze.*

Das verschiedene Aeussere, welches die Krystalle von salpetersaurem Guanin zeigen, je nachdem sie aus einer mehr oder weniger sauren Lösung anschossen, bewog mich, sie in Bezug auf ihre Zusammensetzung einer vorläufigen Prüfung zu unterwerfen. Es ergab sich hierbei, dass der Gehalt an Säure grösser war, wenn eine stärkere, und kleiner, wenn eine schwächere Säure zu ihrer Darstellung gedient hatte.

Bei Anwendung eines Gemisches von gleichen Theilen Wasser und einer Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,25 bilden sich Krystalle mit dem niedrigsten Säuregehalt. Sie besitzen das Ansehen langer, äusserst feiner Haare von concentrischer Gruppirung und erscheinen, namentlich nach raschem Erkalten, wie in einander verfilzt. Ihre Löslichkeit wird durch Wärme ausserordentlich gesteigert und sie vertragen die Siedehitze, ohne sich zu zersetzen. Dasselbe Salz scheint auch in jeder verdünnteren Auflösung zu entstehen. Sein Geschmack ist anfangs sauer, darauf herbe, und es röthet Lakmus sehr stark. Wir betrachten es als die neutrale Verbindung.

Wird hingegen Guanin in einer Salpetersäure vom Gewicht 1,25 bei 60—80° gelöst, so krystallisirt beim Erkalten ein Salz vom höchsten beobachteten Säuregehalt, nämlich dem Doppelten der vorigen Verbindung. Die Krystalle bestehen aus soliden, kurzen Prismen und sind ihrem Aeussern nach mit den vorhergehenden gar nicht zu verwechseln.

Durch ungleiches Vermischen der heissen Lösungen beider Salze endlich erhielt ich noch zwei andere Verbindungen in einfachen Verhältnissen, welche ihrem Habitus, so wie ihrer Zusammensetzung nach gleichsam als die Mittelglieder zwischen jenen angesehen werden können.

Sämmtliche Salze verwittern in freier Luft und verlieren dabei auch etwas Säure; sie würden wohl die ganze Menge derselben in höherer Temperatur einbüssen, wenn diese alsdann nicht

zersetzend einwirkte, wodurch dem Versuch seine Grenze gezogen wird.

Bei der Analyse wurde zum Theil eine schon früher beschriebene Methode*) befolgt.

Erste Verbindung.

	Gefunden im Mittel.		Berechnet nach $C_{10} N_5 H_5 O_2, NO_5 + 4 HO$.
Kohlenstoff	25,11		24,89
Wasserstoff	3,92		3,73
oder:			
Guanin	63,1		62,7
Salpetersäure	22,4		22,4
Verlust	14,5	Wasser	14,9
	100,0		100,0.

Zweite Verbindung.

	Gefunden.		Berechnet nach $C_{10} N_5 H_5 O_2, 2 NO_5 + 6 HO$.
Guanin	48,14		48,24
Salpetersäure	34,42		34,50
Verlust	17,44	Wasser	17,26
	100,00		100,00.

Die dritte Verbindung, $3 C_{10} N_5 H_5 O_2, 4 NO_5 + 12 HO$, wurde schon früher beschrieben und ihre Analyse mitgetheilt. Wenn nicht die Gleichartigkeit der Krystalle die Ansicht rechtfertigte, dass dieser Körper ein selbstständiger und keine blosse mechanische Mengung wäre, so würde uns ohne Zweifel der Wassergehalt bestimmen, ihn für eine besondere Verbindung zu halten. Da nämlich:

$$3 C_{10} N_5 H_5 O_2, 4 NO_5 + 14 HO$$

erst gleich sind

$$2 (C_{10} N_5 H_5 O_2, NO_5 + 4 HO) + C_{10} N_5 H_5 O_2, 2 NO_5 + 6 HO,$$

*) Poggendorff's Annalen, Bd. LXV, S. 230.

so müsste das Salz auch diese 14 und nicht, wie es der Fall ist, 12 Aeq. Wasser enthalten, um für ein Gemenge gelten zu können.

Vierte Verbindung.

	Gefunden im Mittel.		Berechnet nach $3 C_{10} N_5 H_5 O_2, 5 NO_5 + 16 HO$.
Kohlenstoff	20,54		20,76
Wasserstoff	3,79		3,58
oder:			
Guanin	51,73		52,25
Salpetersäure	31,4		31,14
Verlust	16,87	Wasser	16,61
	100,00		100,00.

Uebersichtlicher liessen sich die vier Salze auf folgende Weise anordnen:

$$3 C_{10} N_5 H_5 O_2, 3 NO_5 + 12 HO$$
$$\text{"} \quad 4 \text{ "} + 12 \text{ "}$$
$$\text{"} \quad 5 \text{ "} + 16 \text{ "}$$
$$\text{"} \quad 6 \text{ "} + 18 \text{ "}$$

3. *Die übrigen Verbindungen**).

Salzsaure Salze. Zwei Verbindungen von Guanin mit Chlorwasserstoff wurden schon früher beschrieben; ich führe sie hier an mit dem richtigern Ausdruck für ihre Formel:

$$3 (C_{10} N_5 H_5 O_2, Cl H) + 7 HO;$$

das gewöhnliche Salz, welches durch die Behandlung der Basis mit wässeriger Salzsäure entsteht, ist das neutrale, mit einem Wassergehalt = 10 p. C. Dieser entweicht unter 100°; bei 200° aber wird auch sämmtlicher Chlorwasserstoff ausgetrieben, so dass reines Guanin zurückbleibt.

$C_{10} N_5 H_5 O_2, 2 Cl H$, das saure Salz, entsteht durch Einwirkung von trocknem salzsaurem Gase bei niedriger Temperatur auf

*) Ihre Analysen sind am angeführten Orte mitgetheilt.

Guanin. Von der Verbindung trennt sich die Hälfte der Säure in mässiger Wärme, der Rest wird bei 200° verflüchtigt.

Neutrales, schwefelsaures Guanin,

$$C_{10} N_5 H_5 O_2, SO_3 HO + 2 HO,$$

verliert bei 120° 8,1 p. C. Wasser oder 2 Aequivalente; das dritte Wasseratom ist durch Hitze nicht zu entfernen. Dieses Salz zersetzt sich in Berührung mit Wasser in freie Säure und amorphes Guaninhydrat, $3 C_{10} N_5 H_5 O_2 + 4 HO$, welches bei 125° 7,1 p. C. oder 4 Aequivalente Wasser abgiebt.

In etlichen Guaninsalzen wurde ferner ein Verhältniss der Basis zur Säure wie 3 : 4 beobachtet: dahin gehören ausser dem salpetersauren Salze die Verbindungen mit Phosphorsäure, Weinsäure und Oxalsäure.

Das Natron-Guanin, $C_{10} N_5 H_5 O_2$, $2 NaO + 6 HO$, verwittert rasch und verliert bei 100° 33,3 p. C. Wasser oder 6 Aequivalente. Seine Bestandtheile zeigen eine so geringe Verwandtschaft zu einander, dass Kohlensäure und selbst Wasser ihre Verbindung aufhebt, so dass ein Theil vom Guanin natronfrei ausgeschieden wird.

Unter den betrachteten Salzen:

	$C_{10} N_5 H_5 O_2$	ClH, $2 PtCl_2$	+	$4 HO$
	„	$ClH + x HO$		
	„	$2 ClH$		
	„	$SO_3 HO$	+	$2 HO$
	„	NO_5	+	$4 HO$
3	„	$4 NO_5$	+	$12 HO$
3	„	$5 NO_5$	+	$16 HO$
	„	$2 NO_5$	+	$6 HO$

bemerken wir mithin kein einziges basisches, sondern nur neutrale und saure. Diese Thatsache verdient besondere Erwägung; denn sie lehrt, dass nicht in allen Fällen die schwachen Basen vorzugsweise basische Verbindungen eingehen, und beweist, dass Salpetersäure und Chlorwasserstoff saure Salze zu bilden vermögen.

Die Zusammensetzung des Platindoppelsalzes aber fordert auf, die Platinverbindungen derjenigen organischen Basen, deren Platingehalt allein bestimmt wurde, der Prüfung auf einen Wasser-

gehalt sowohl, als auch auf ihre fragliche Analogie mit dem Platinsalmiak zu unterwerfen. Denn wir sind berechtigt, dem Guanin eine Stelle einzuräumen unter den organischen Basen.

VI.

Die Ueberharnsäure (?).

Von

B. Unger.

(Auszug.)

Durch die Einwirkung eines Gemenges von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Guanin bildet sich meist ausschliesslich Oxalsäure und Ammoniak: 1 Aeq. Guanin nimmt dabei 3 Aeq. Sauerstoff auf und setzt sich mit 15 Aeq. Wasser in 5 Aeq. oxalsaures Ammoniumoxyd um:

$$C_{10}\,N_5\,H_5\,O_2 + 3\;O + 15\,HO = 5\;C_2\,O_3\,NH_4\,O.$$

In einem solchen Gemenge hatten sich einst über Nacht sehr glänzende kleine Krystalle ausgeschieden, an der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmend. Sie liessen sich mit Wasser von anhängender Mutterlauge befreien und verbrannten erhitzt ohne Rückstand. Sie reichten hin zu einer quantitativen Bestimmung und die daraus abgeleitete Formel vergrösserte das Interesse an dem neuen Producte nicht wenig. Diese gab auch den Anlass zu ihrer Benennung, der bis jetzt, ich muss es bekennen, kein anderer Grund das Wort redet, als dass sie dem Gedächtniss einen Anhaltepunct zu gewähren vermag.

Das Verfahren zur Darstellung, welches ich mittheile, stützt sich auf die Erfahrung und ich beschreibe es umständlich, weil nur bei einer gewissenhaften Befolgung aller Puncte das Ziel erreicht wird. Man menge 3 Theile Guanin innig mit 5 Th. chlorsauren Kali's und füge 25 Th. Wasser und darauf 30 Th. Salzsäure hinzu. Durch die Bildung von salzsaurem Guanin wird zu Anfang die Masse fest, aber sie löst sich nach einiger Zeit freiwillig unter Entwicklung von chlorigsaurem Gas. Erhält man dann

die Temperatur des Gemisches auf + 25°, so entstehen binnen 24 Stunden Krystalle von Ueberharnsäure, deren Bildung durch ein Schaben an der Gefässwand etwas beschleunigt wird. Das Verhältniss von 3 Gewichtstheilen Guanin auf 5 chlorsauren Kali's entspricht nahezu dem von 1 Aeq. Guanin auf 2 des Kalisalzes, und auf folgende Art liesse sich vielleicht die Zersetzung veranschaulichen:

1 Aeq. Guanin 2 „ chlors. Kali 3 „ Chlorwasserstoff 1 „ Wasser	=	1 Aeq. Ueberharnsäure 1 „ Salmiak 2 „ Chlorkalium 2 „ chlorige Säure.

Die rohen Krystalle enthalten gewöhnlich eine geringe amorphe Beimengung, von der sie jedoch mit Leichtigkeit befreit werden können. Löst man nämlich die Ueberharnsäure in Ammoniak, mit einer grossen Menge heissen Wassers verdünnt, fügt dazu eine Silberlösung, übersättigt das Ganze mit einigen Tropfen Salpetersäure und filtrirt rasch und behutsam, so krystallisirt aus dem Filtrat die reine Ueberharnsäure, während die Verunreinigung mit Silberoxyd verbunden auf dem Filter zurückbleibt.

Auf diese Art erhielt ich an Ueberharnsäure 8 p. C. von dem Gewicht des angewandten Guanins; die grösste Menge desselben war zu oxalsaurem Ammoniak oxydirt worden. Wegen einer so geringen Ausbeute versuchte ich die Einwirkung der übrigen Oxydationsmittel, doch ohne Erfolg. Sie gaben zum Theil neue Producte.

Die Zusammensetzung wurde gefunden:

Gefunden im Mittel v. 2 Analys.		Berechnet nach
C : N = 10 : 4.		$C_{10} N_4 H_5 O_9$.
Kohlenstoff	31,12	31,09
Wasserstoff	2,60	2,59
Stickstoff	„	29,02
Sauerstoff	„	37,30
		100,00.

Die Ueberharnsäure krystallisirt in kurzen rhombischen Prismen mit schiefen Endflächen, oder federförmig, wie der Salmiak.

Die Krystalle sind glänzend, farblos, ohne Geruch und Geschmack und knirschen zwischen den Zähnen; sie röthen jedoch feuchtes Lakmuspapier, sind schwerlöslich in Wasser und Säuren, aber löslich in geringen Quantitäten kaustischer und kohlensaurer Alkalien. Beim Glühen entwickeln sie neben Wasserdampf eine reichliche Menge Cyansäurehydrat und es bleibt eine schwer verbrennliche Kohle:

$$C_{10} N_4 H_5 O_9 = 4 \text{ CyO HO} + \text{HO} + 2 \text{ C}.$$

Um das Atomgewicht der Säure zu bestimmen, versuchte ich die Darstellung des Ammoniaksalzes. Die Säure wurde in Ammoniak gelöst und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die gebildeten Krystalle wurden mit Kupferoxyd verbrannt. C : N = 10 : 4.

Der untersuchte Körper war nichts Anderes als unveränderte Ueberharnsäure.

Seinen Zweck verfehlte auch das Silbersalz, ein weisses, weiches, lockeres Pulver, welches im Tageslicht sein Ansehen nicht verändert. Es wurde neutrales, salpetersaures Silberoxyd zu einer verdünnten, neutralen Lösung der Säure in Ammoniak gegossen; sogleich entstand ein käsiger Niederschlag und die Flüssigkeit wurde sauer. Nach dem Waschen und Trocknen bei 100° wurde die Verbindung verbrannt und gab 66,3 p. C. Silber.

Ein andermal wurde die Flüssigkeit über dem Niederschlage mit Ammoniak genau neutralisirt und das Gemisch 24 Stunden lang mässig warm gehalten, wobei die Reaction vollkommen neutral blieb. Das Salz enthielt aber nach dem Trocknen bei 100° 10 p. C. Silber weniger als das vorige. Die Analyse gab ferner:

	Gefunden im Mittel.
Kohlenstoff	13,4
Wasserstoff	0,86
Stickstoff	12,71
Silber	56,83.

Eine brauchbare Formel lässt sich aus diesen Daten schwerlich berechnen, allein die Verbindung macht uns mit derjenigen Quantität Wasser bekannt, welche abscheidbar ist durch Basen.

Nach Abzug des Silberoxyds bestand die organische Substanz aus:

	Umgerechnet auf 100 Theile.	Berechnet nach $C_{10} N_4 H_3 O_7$.
Kohlenstoff	34,33	34,28
Wasserstoff	2,18	1,71
Stickstoff	32,03	32,01
Verlust	31,46	32,0
	100,00	100,00.

Zwei Aequivalente Wasser waren mithin vertreten durch Silberoxyd, von welchem freilich noch ein nicht unbedeutender Ueberschuss in der Verbindung zugegen war.

Die Formel der Ueberharnsäure wäre demnach:

$$C_{10} N_4 H_3 O_7 + 2 HO.$$

Andere Salze wurden nicht dargestellt; Chlorbaryum und Chlorcalcium bewirkten in der alkalischen Auflösung der Säure keine Fällung.

VII.

Ueber die Unterschiede, welche sich bei der Verdauung und der Ernährung der Pflanzenfresser und der Fleischfresser zeigen.

Von

Bernard.

(*Compt. rend.* XXII. 534.)

Der Verdauungsapparat zeigt bei den Pflanzenfressern und Fleischfressern merkwürdige, allgemein bekannte Eigenthümlichkeiten. Es schien mir wichtig, vom physiologischen Standpuncte aus zu untersuchen, ob diese anatomischen Verschiedenheiten in den Verdauungserscheinungen tiefe Unterschiede bedingten. Die nachfolgenden Thatsachen sind die Resultate meiner deshalb angestellten Untersuchung.

I. *Die hauptsächlichsten Unterschiede, welche man bei den Pflanzenfressern und Fleischfressern während des Verdauungs- und Assimilationsactes bemerkt, beziehen sich auf den Chymus, den Chylus und den Urin.*

Bei einer grossen Zahl von Thieren (Hunden), welche ausschliesslich mit rohem oder gekochtem Fleisch genährt wurden und welche ich während der Verdauung tödtete, fand ich regelmässig:

1) Den Speisebrei oder Chymus im Dünndarm *sauer;*

2) den Chylus *undurchsichtig*, sehr *gleichartig* und von *milchweisser Farbe;*

3) den Urin *klar*, von bernsteingelber Farbe und deutlich *saurer* Reaction.

Bei andern Thieren, welche ausschliesslich mit vegetabilischen Substanzen, Gras oder Mohrrüben genährt und unter denselben Verhältnissen untersucht wurden, fand sich stets:

1) Der Chymus im Dünndarm *alkalisch;*

2) der Chylus *klar*, wie die Lymphe, und kaum ein Opalisiren im *Ductus thoracicus* zeigend;

3) der Urin *trübe*, *weisslich* und von *sehr alkalischer* Reaction.

II. Man kann nachweisen, dass die angeführten Unterschiede des Chymus, Chylus und des Urins nicht von der verschiedenen Organisation der Thiergruppen bedingt sind.

Zwei Hunde und zwei grosse Kaninchen, welche in der Verdauung begriffen waren und deren Urine die eben erwähnten Reactionen sehr scharf ausgeprägt zeigten, wurden strengem Fasten unterworfen; nach sechsunddreissig bis achtunddreissig Stunden waren die Unterschiede, welche die Urine den Tag zuvor gezeigt hatten, verschwunden, und sie zeigten sich bei allen vier Thieren klar, bernsteingelb und sehr sauer. Dieser Versuch, welchen ich sehr oft und stets mit demselben Resultat wiederholt habe, beweist hinreichend, dass der Urin, wenn nicht die Nahrung die Reactionen ändert, stets dasselbe Verhalten bei den Pflanzenfressern und bei den Fleischfressern zeigt.

Um mich aber völlig davon zu überzeugen, dass die Abänderungen, welche bei dem Urin der Kaninchen während der Digestion vorkommen können, von der Natur der Nahrungsstoffe und nicht von der Art und Weise, wie sie als Pflanzenfresser dieselben assimiliren, abhängt, kehrte ich versuchsweise die Nahrung der

Thiere um. Ich reichte den Kaninchen gekochtes Rindfleisch, welches sie gern frassen und wovon jedes 100 bis 120 Grammen im Tage consumirte; die Hunde erhielten zu Brei geriebene gekochte Kartoffeln nebst etwas Mohrrüben. Alsbald erzeugte sich im Urin die nämliche Umkehrung. Die mit Fleisch genährten Kaninchen gaben einen *klaren*, *bernsteingelben*, *sauren* Urin, während der der Hunde trübe, weisslich und alkalisch erschien. Tödtete ich diese Thiere während der Verdauung, so fand ich bei den Kaninchen den Chymus im Dünndarm sauer, den Chylus milchweiss und undurchsichtig; bei den Hunden im Gegentheil war der Chymus im Dünndarm alkalisch und der *klare* Chylus zeigte kaum eine schwache Undurchsichtigkeit im Brustgange. Man sieht hieraus, dass die in der Zusammensetzung des Urins eingetretenen Veränderungen mit gleichen Veränderungen des Chymus und Chylus zusammenhingen.

Man darf aus diesen Thatsachen wohl mit Recht den Schluss ziehen, dass die bedeutenden, allgemein bekannten Verschiedenheiten im Ernährungsapparat der Fleisch- und Pflanzenfresser nur zum mechanischen Theil des Verdauungsgeschäftes in Beziehung stehen. Die eigenthümliche Form der Kauorgane, die Zahl und Weite der Magenhöhlungen, die Länge der Eingeweide etc. machen die Kräuterfresser geschickter zur Zertheilung und Verflüssigung der ihnen von der Natur zugewiesenen Nahrungsmittel, während diese Eigenthümlichkeiten, besonders hinsichtlich des Magens, bei den Fleischfressern verschwinden. Der chemische Theil der Verdauung ändert sich nicht, die Eingeweidesäfte verhalten sich demnach stets gleich in Beziehung auf dieselben Nahrungsmittel, mag der Verdauungsprocess in dem Verdauungsapparat eines Hundes oder eines Kaninchens vor sich gehen. Die Assimilation in das Blut wird ebenfalls auf völlig gleiche Weise bewirkt, und bei allen Thieren war die alkalische Reaction des Urins ein Zeichen von der Assimilation nicht stickstoffhaltiger Substanzen. Statt also zu sagen, ein trüber und alkalischer Urin sei eine Eigenthümlichkeit der Pflanzenfresser, ist es richtiger, denselben für eine Folge der Assimilation nicht stickstoffhaltender Nahrungsmittel zu erklären.

III. *Es besteht eine constante Beziehung zwischen der Natur des Speisebreies, des Chylus und der Reaction des Urins. Die*

Physiologie kann aus dieser Thatsache wichtige Indicationen ziehen.

Man sieht aus dem Vorhergehenden, dass die Natur des Chymus, des Chylus und des Urins in einem beständigen und sehr genauen Zusammenhange steht; kennt man einen dieser drei Puncte der Verdauung genau, so können die andern daraus abgeleitet werden. Da man nun den Urin jederzeit erhalten kann, so dient er natürlich zur Diagnostik der beiden andern Flüssigkeiten. Bald wird eine von meinem Freund und Mitarbeiter Barreswill unternommene Arbeit erscheinen, über die Zusammensetzung des Urins von der Verdauung verschiedener Nahrungsmittel, verglichen mit dem, welcher von allen Thieren bei gleicher Diät erhalten wurde. Vorläufig will ich aber hier schon zeigen, dass man, ohne auf die chemische Untersuchung des Urins einzugehen, blos durch sein Ansehen und seine Reaction physiologische Fragen von grossem Interesse lösen kann, welche sich wieder auf die Erscheinungen der Verdauung und Ernährung zurück beziehen. Hier mögen die beiden, wie ich glaube, schlagendsten Beispiele folgen:

1) Wenn man zwei nüchternen Thieren (Hunden oder Kaninchen), welche sauren und klaren Urin zeigen, sehr langsam, dem einen eine Auflösung von Rohrzucker, dem andern eine Auflösung von Traubenzucker in das Blut spritzt, so beobachtet man, dass nach Verlauf sehr kurzer Zeit der Urin des letztern Thieres trübe und alkalisch wird, während der des erstern Thieres sich weder im Ansehen noch in der Reaction verändert. Diese Thatsache ist leicht zu erklären: die alkalische Reaction (ein Zeichen der Verdauung nicht stickstoffhaltender Stoffe) hat sich nach der Injection des Traubenzuckers gezeigt, weil diese Substanz assimilirt und unmittelbar im Blute zerstört wird, während diess beim Rohrzucker nicht der Fall ist. Dieser wird nicht assimilirt, ohne vorher die Einwirkung des Magens erfahren zu haben, wie ich diess schon früher dargethan habe. Dieser merkwürdige physiologische Unterschied beider Zuckerarten, welchen mehrere Chemiker festgestellt haben, findet sich durch ihren unwidersprechlichen Einfluss auf den Urin dargethan.

2) Viele Physiologen glauben noch heute, dass die Durch-

schneidung der Nerven des achten Paares die Vollendung der Verdauung nicht hindere. Diese Meinung wird durch folgendes Experiment unhaltbar. Wenn man zwei Kaninchen, welche 36 Stunden gefastet haben, eine Mahlzeit von Mohrrüben reicht, so sieht man, dass der Urin seinen Charakter nach und nach ändert. Vorher war er klar und sauer (der Urin beim Fasten), nach Verlauf von zwei oder zwei und einer halben Stunde trübe und alkalisch (der Urin der Verdauung). Zerschneidet man nun dem einen Kaninchen die beiden Nerven des achten Paares, welche zum Magen gehen, so wird die Verdauung sogleich gehemmt und der Urin nimmt nach kurzer Zeit den Charakter wie im nüchternen Zustande an und wird wieder klar und sauer, während derselbe bei dem Thiere, welches die Durchschneidung der Nerven nicht erlitten hat, alkalisch und trübe bleibt, so lange die Verdauung währt, also mindestens achtzehn bis zwanzig Stunden lang. Man kann diesen Versuch in verschiedener Weise abändern, der Erfolg ist immer derselbe, dass nämlich die Verdauung aufhört, wenn man mit der Durchschneidung der Nerven wartet, bis dieselbe in Thätigkeit ist; dass sie aber gar nicht beginnt, wenn die Operation sogleich, nachdem die Mahlzeit verzehrt worden ist, vornimmt. In allen diesen Fällen bewirkt die Durchschneidung der Nerven des achten Paares, dass sich die Thiere bei vollem Magen völlig unter den Bedingungen des Fastens befinden, wie diess die Untersuchung ihres Urins zeigt. Es unterbricht demnach die Durchschneidung der Magennerven die Digestion vollständig, wie ich diess auch schon früher durch andere Thatsachen nachgewiesen habe.

VIII.

Ueber das Leuchten des Phosphors.

(Fortsetzung des Aufsatzes in Bd. XXXV, S. 342 fgg. dies. Journ.)

Vom

Prof. **Fischer** in Breslau.

Zu dem über den Einfluss auf das Steigen des Wassers, den in den mit atm. Luft gefüllten Gefässen die Weite der Oeff-

nung derselben ausübt (S. 345), Gesagten ist Folgendes hinzuzusetzen:

„Ist hingegen die Oeffnung sehr weit, so steigt, selbst unter den günstigsten Umständen, das Wasser lange nicht so hoch, als der Sauerstoffgehalt der eingeschlossenen Luft beträgt, und das Leuchten des Phosphors dauert dann ununterbrochen fort, bis aller Phosphor verschwunden, d. h. oxydirt ist, wie aus folgendem Versuch hervorgeht.

In einer 4 Zoll weiten und 8 Zoll hohen Glocke war ein Stück Phosphor ungefähr 3 Zoll von der unten mit Wasser gesperrten Oeffnung an einem Glasstabe befestigt. Dem starken Leuchten, bei einer Temperatur von 26° gemäss, stieg auch das Wasser rasch in die Höhe, aber es erreichte kaum 1 Zoll. Dieser Stand blieb unverändert derselbe mehrere Monate hindurch, bei ununterbrochenem Fortleuchten des Phosphors, bis er ganz verschwunden war.“

Der Grund dieses, den früheren Angaben scheinbar widersprechenden Verhaltens ist folgender:

Nachdem die eingeschlossene Luft einen grossen Theil ihres Sauerstoffes verloren hat und das Wasser diesem entsprechend in die Höhe gestiegen war, haucht es von seiner *bedeutenden Fläche* eine solche Menge atmosphärische Luft aus, dass der vom Phosphor aufgenommene Sauerstoff durch den Stickstoff ersetzt wird, den das Wasser als atm. Luft zuführt, daher auch kein ferneres Steigen stattfindet. Bei einer kleinen Wasserfläche, wie in den früheren Versuchen, in Gefässen von höchstens 1 Zoll weiter Oeffnung, ist dieses Aushauchen der Luft so unbedeutend, dass es keinen merklichen Einfluss ausübt, so dass der Phosphor rasch allen Sauerstoff der eingeschlossenen Luft anzieht und das Wasser daher den Raum des Sauerstoffes vollkommen einnimmt.

Was die Natur des Products betrifft (a. a. O. VI, S. 353 u. f.), so haben auch die fortgesetzten Versuche kein anderes Resultat gegeben, als dass unter diesen Umständen Phosphor- und phosphorige Säure gebildet werden, deren Verhältniss nach den verschiedenen Umständen verschieden ist. Da aber die Atmosphäre, in welcher dieses Product gebildet worden ist, Lakmuspapier nach

vorherigem Röthen desselben und das mit Indiglösung gefärbte bleicht*), welche Reaction von diesen Säuren, wie sie gewöhnlich, in Wasser gelöst, dargestellt werden, nicht bewirkt werden kann, und man sie nicht dem luftförmigen Zustande, in welchem diese Säuren unter den obwaltenden Umständen offenbar dargestellt werden und den sie auch in Berührung mit Wasser noch einige Zeit beibehalten — wie ja auch die wasserfreie Phosphorsäure unter Wasser einige Zeit noch den festen Aggregatzustand behält — zuschreiben will, wozu keine Analogie berechtigt; so muss angenommen werden, wie ich mich schon vor langer Zeit darüber geäussert habe, dass der Stickstoff, oder irgend eine Oxydationsstufe desselben, mit den in der atm. Luft gebildeten Säuren des Phosphors im *statu nascente* eine luftförmige Verbindung eingehe, welche bei Einwirkung der Basen sofort, bei der des Wassers aber langsam getrennt werde, und dass die bleichende Wirkung von dieser Verbindung ausgehe.

Wie wenig aber diese bleichende Wirkung von einem gebildeten Wasserstoffsuperoxyd abgeleitet, wie wenig überhaupt hier an die Erzeugung dieses Superoxyds gedacht werden kann, werden folgende Versuche darthun:

1) Unter einer mit Wasser gesperrten grossen Glocke von mehr als einem halben Cubikfuss Inhalt, in deren Hals eine mit einem Hahn versehene Entbindungsröhre befestigt war, wurde ein Stück Phosphor entzündet, und nachdem das Verbrennen aufgehört und das Wasser in die Höhe gestiegen, wurde der Hahn geöffnet und durch die Entbindungsröhre die Luft in Flaschen, welche mit Wasser gefüllt waren, geleitet. Die gefärbten Papiere in diesen Flaschen, durch einen Propfen gehalten, wurden langsam gebleicht. Dass aber bei der Temperatur des brennenden Phosphors ein solches Superoxyd nicht gebildet werden und folg-

*) Dass ich früher die bleichende Wirkung nicht wahrgenommen habe, rührte, wie ich bereits angegeben (Poggend. Ann. Bd. LXVI), davon her, dass ich die Versuche in kleinen Flaschen von 10″ Inhalt angestellt hatte. In grossen Flaschen findet das Bleichen bald statt und bei der gegenwärtigen Temperatur von 26—28° auch in kleinen Flaschen, obgleich langsam, indem die Röthung, die zuerst und bald stattfindet, erst ganz allmählig, indem sie immer blässer wird, verschwindet.

lich die bleichende Wirkung nicht davon herrühren kann, versteht sich von selbst. Aber dass auch bei niedriger Temperatur, d. h. beim Leuchten des Phosphors, dieses Superoxyd nicht erzeugt werden kann, zeigen folgende Versuche.

2) In eine Flasche, $\frac{1}{3}$ atmosphärische Luft und $\frac{2}{3}$ schweflige Säure enthaltend, Phosphor gebracht, findet das Leuchten desselben ebenso gut wie in reiner atm. Luft statt, nur mit dem Unterschied, dass es früher aufhört, ehe noch die atm. Luft allen Sauerstoff verloren hat. (Daher findet, so wie in reinem schwefligsaurem Gas, auch in dem kein Leuchten statt, in dem nur Spuren atm. Luft enthalten sind*).)

3) In viel Schwefelwasserstoffgas haltender atm. Luft leuchtet der Phosphor ebenfalls, aber weit schwächer als in atm. Luft. Das Leuchten wird immer dunkler und hört weit früher ganz auf, als diess bei einem gleichen Verhältniss schwefliger Säure zur atm. Luft der Fall ist. (Der nach dem Verlöschen aus beiden Luftarten, schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff, herausgenommene Phosphor leuchtet nicht an der atm. Luft. Im letztern Falle dauert jedoch dieses Nichtleuchten nur kurze Zeit, während der aus der schwefligen Säure erst nach vielen Stunden zu leuchten anfängt.)

Dass in beiden Gasarten kein Wasserstoffsuperoxyd erzeugt werden kann, braucht wohl nicht besonders erwähnt zu werden.

Schliesslich glaubte ich noch untersuchen zu müssen:

VII. *Das Verhalten des Phosphors in atm. Luft bei der Gegenwart solcher Substanzen, die das Leuchten verhindern*, ob nämlich dabei der Phosphor oxydirt wird oder nicht.

1) In eine Flasche ölbildendes Gas wurde Phosphor gebracht und vermittelst des Pfropfens Lakmuspapier hineingehängt. Ohne

*) Es war ein Irrthum, wenn ich a. a. O. S. 348 in einer Anmerkung angegeben habe, dass schweflige Säure wie Stickoxyd auch in geringer Menge das Leuchten verhindert. Ich hatte mich entweder zu dem Versuche damals eines Phosphors bedient, der eine Zeit lang in einer das Leuchten hemmenden Atmosphäre war, wodurch er auf kürzere oder längere Zeit selbst in atm. Luft nicht leuchtend ist, oder ich habe mich nicht lange genug in der finstern Kammer verweilt, um das stattfindende Leuchten wahrzunehmen.

das geringste Leuchten des Phosphors war nach 24 Stunden das Papier stark geröthet. (Der aus dieser Luft genommene Phosphor leuchtet nach sehr kurzer Zeit an der atm. Luft.)

2) Eben so war die Wirkung in atm. Luft, wenn in die Flasche etwa's Aether oder Steinöl gegossen worden ist. Der nichtleuchtende Phosphor oxydirt sich und bewirkt dadurch das Röthen des Lakmuspapiers. Aus der Flasche genommen, leuchtet der Phosphor erst nach einiger Zeit. (Auch ohne Phosphor findet zwar diese Reaction auf Lakmus statt, wenn atm. Luft mit etwas Aether oder Steinöl in einer Flasche vermischt und verschlossen wird, aber die Reaction findet sehr langsam statt und ist auch sehr schwach.)

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind demnach:

1) Der Phosphor geht mit den verschiedensten Gasarten Verbindungen ein, er vergast sich darin.

2) Enthält eine solche Luft nicht chemisch gebundenen Sauerstoff, so oxydirt er sich im Moment der Vergasung, und dieses ist mit dem Leuchten desselben auf seiner Oberfläche verbunden.

3) So wie in der atm. Luft, so findet auch das Leuchten in den meisten Luftarten statt, welche, wenn auch nur eine geringe Menge, atmosphärische oder Sauerstoffluft enthalten. In Kohlenwasserstoff- und Stickoxydgas findet in diesem Falle kein Leuchten und in schwefliger Säure und in Schwefelwasserstoffgas nur bei einer verhältnissmässigen Menge atm. Luft statt. In Sauerstoffgas erfordert das Leuchten eine höhere Temperatur als in den andern Luftarten, welche Sauerstoff enthalten, weil die Vergasung in dieser Luft erst bei dieser Temperatur vor sich geht.

4) Indem das Leuchten blos eine das Oxydiren begleitende Erscheinung ist, so kann es auch nur so lange stattfinden, als die Luft Sauerstoff enthält; ist aller mit dem Phosphor verbunden, so verlischt er.

5) Das Product, welches unter diesen Umständen gebildet wird, ist gasförmig und wirkt als solches hemmend auf die fernere Oxydation des Phosphors ein, so dass, wenn die Luft und

der Phosphor trocken angewandt worden sind, selbst nach mehrwöchentlichem ununterbrochenem, aberschwachem Leuchten, eine nur unbedeutende Menge Sauerstoff aus der eingeschlossenen Luft vom Phosphor angezogen worden ist. Ist hingegen Wasser gegenwärtig, so nimmt es das gasförmige Product rasch auf, wodurch in kurzer Zeit — unter günstigen Umständen in wenigen Stunden — aller Sauerstoff mit dem Phosphor verbunden ist.

6) Die Natur dieses Products zeigt sich als die eines Gemenges von Phosphor und phosphoriger Säure, unter verschiedenen Umständen in verschiedenen Verhältnissen, sobald es vom Wasser oder alkalischen Basen aufgenommen worden ist; unmittelbar luftförmig dargestellt, scheint es noch Stickstoff oder ein Oxyd dieses Stoffes zu enthalten.

7) Das Leuchten, einzig und allein beim Oxydiren stattfindend, ist jedoch keine absolute Bedingung der Oxydation, vielmehr findet diese in einzelnen Fällen ohne Leuchten statt (VII).

8) In sauerstofffreien Luftarten findet das Vergasen des Phosphors (1) bis zur Sättigung der eingeschlossenen Luft statt. Wird daher die mit einer solchen Luft gefüllte Flasche, in welcher der Phosphor eine Zeit lang eingeschlossen war, an der atm. Luft geöffnet, so findet augenblicklich ein Leuchten der ganzen Atmosphäre statt. Natürlich ist dieses auch der Fall bei Anwendung der atm. Luft, da in derselben, wenn alles Leuchten des Phosphors aufgehört hat, d. h. aller Sauerstoff verzehrt ist, ebenfalls das Vergasen desselben in dem Stickgas vor sich geht. Indem bei dieser Erscheinung alles in der eingeschlossenen Luft enthaltene Phosphorgas durch den Zutritt der atm. Luft oxydirt wird, so findet, so lange noch Phosphor in der Flasche ist, beim Verschliessen derselben von Neuem das Vergasen, und folglich beim Wiederöffnen an der Luft das Leuchten der Phosphor-Atmosphäre statt, so dass dieses interessante Phänomen zu wiederholten Malen dargestellt werden kann, sobald ein dem Volumen des Gefässes entsprechendes Stück Phosphor genommen wird. Die Zeit, welche der Phosphor zu der Vergasung erfordert, hängt theils ebenfalls von der Temperatur, theils von der Natur der angewandten Luft ab. Am schnellsten scheint dieses im Wasserstoffgas vor sich zu

gehen, so dass das Leuchten der Atmosphäre in Flaschen von 10—12 Zoll Inhalt schon nach Verlauf von 2—3 Stunden erfolgte, d. h. wenn die Luft ganz frei von atm. Luft war. Bei der Gegenwart derselben muss diese Zeit, nachdem alles Leuchten des Phosphors aufgehört hat, abgewartet werden, ehe die Flasche an der Luft geöffnet wird.

9) Alle Luftarten, in welchen, sobald sie, wenn auch nur Spuren von Sauerstoff enthalten, das Leuchten des Phosphors vor sich geht, zeigen auch diese leuchtende Atmosphäre; dagegen diejenigen, welche das Leuchten des Phosphors gänzlich verhindern, wie Stickoxyd- und Kohlenwasserstoffgas (Aether und Steinöl), auch keine leuchtende Atmosphäre bilden.

IX.

Säuren des Phosphors.

Ueber die Säuren des Phosphors hat Hr. Ad. Wurtz eine ausführliche Untersuchung (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 49) bekannt gemacht. Durch die Analysen einer grossen Reihe von Salzen gelangt der Verfasser zu folgenden Schlussfolgerungen:

1) Die unterphosphorige Säure ist einbasisch.

2) Die phosphorige Säure ist zweibasisch.

3) Die neutralen phosphorsauren Salze behalten wenigstens ein Aeq. Wasser zurück, dessen Elemente innig mit denen der Säure vereinigt sind.

4) Die phosphorige Säure hat eine grosse Neigung, saure Salze zu bilden.

5) Die phosphorige Säure bildet mit Alkohol, Fuselöl, der Phosphorweinsäure analoge Säuren.

6) Sie vereinigt sich mit 2 Aeq. Amyloxyd zu amylphosphorigsaurem Amyloxyd.

7) Man findet auch in den Aetherverbindungen der phosphorigen Säure das zu ihrer Constitution nöthige Wasser wieder.

Der Verfasser vergleicht die drei Säuren des Phosphors auf folgende Weise mit einander:

Indem man von der Phosphorsäure ausgeht, ist die phosphorige Säure eine Phosphorsäure, in welcher 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Wasserstoff vertreten ist. Die unterphosphorige Säure ist eine Phosphorsäure, in welcher 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Wasserstoff vertreten sind.

Einbasische Säuren.

$P\,HO_6$ Metaphosphorsäure.
$PH_2\,O_5$ unbekannt.
$PH_2\,O_4$ unterphosphorige Säure.

Zweibasische Säuren.

$PH_2\,O_7$ Paraphosphorsäure.
$PH_3\,O_6$ phosphorige Säure.

Dreibasische Säure.

$PH_3\,O_8$ Phosphorsäure.

X.

Ueber die auffallenden Eigenthümlichkeiten, welche die Destillation des Quecksilbers zeigt.

Von

Barreswill.

(*Comptes rendus XXII*, 419.)

Millon *) hat in seiner Arbeit über das Quecksilber die nach ihm unerklärliche Thatsache mitgetheilt, dass die Beimischung

*) D. Journ. Bd. XXXVII, S. 269.

gewisser fremder Metalle in so geringer Menge, dass sie der Analyse entgehen, den Gang der Destillation des Quecksilbers verändere.

Wenn man die vom Verfasser angestellten Versuche aufmerksam betrachtet, so erstaunt man darüber, dass er nicht bemerkt hat, dass die Metalle, welche die Destillation des Mercurs verzögern, oxydabel sind, während das Gold, als inoxydables Metall, diese Eigenthümlichkeit nicht darbietet, und man kann sich eine sehr einfache Theorie dieser Erscheinungen bilden. Man wird *a priori* zu der Annahme veranlasst, dass das Zink und Blei auf das Quecksilber den Einfluss nicht haben, welchen Millon ihnen zuschreibt, und dass die Verzögerung, welche man bei der Destillation bemerkt, von der Erzeugung einer schwachen Oxydhaut auf der Oberfläche des Quecksilbers, welche die Destillation verhindert, bedingt ist. Man begreift nun leicht, dass ein Tausendtheil, ja ein Zehntausendtheil des fremden Metalles hinreicht, um der Destillation des Quecksilbers die merkwürdigsten Eigenschaften mitzutheilen.

Man kann sich übrigens leicht durch den Versuch davon überzeugen, dass das mit einem oxydirbaren Metall verunreinigte Quecksilber, sobald man es an der Luft erhitzt, sich mit einer dünnen Haut von Metalloxyd, welche mit feinvertheiltem Quecksilber gemengt ist, bedeckt. Nun sagt der Verfasser aber nicht, dass er die atmosphärische Luft aus seinen Apparaten ausgeschlossen habe; nichts ist aber leichter, als sich von dem Einfluss eines fremden Körpers, welcher die Oberfläche eines zu verdampfenden Stoffes bedeckt, zu überzeugen; man könnte zu diesem Ende tausend Mittel anwenden, ich habe folgendes gewählt:

Ich stellte in einem grossen Oelbade angemessen zwei ähnliche Retorten, welche dieselbe Quantität Wasser enthielten, auf. In die eine dieser Retorten brachte ich einige Tropfen Oel, eben genug, um die Oberfläche mit einer dünnen Haut zu bedecken. Ich erhitzte nun das Bad, bis ich sah, dass sich die Wölbung der Retorten mit Wassertröpfchen bekleidete, und minderte dann die Temperatur. Nach Verlauf von zwei Stunden wog ich das aus jeder der beiden Retorten abdestillirte Wasser, und es ergab sich, dass diejenige, welche reines Wasser enthielt, weit mehr destil-

hirtes Wasser gegeben hatte als diejenige, welche die geringe Menge Oel enthielt. Das Verhältniss war 4 : 1.

Diese Thatsache und die oben aufgestellten Betrachtungen erlauben wohl den Schluss, dass bei der Destillation des unreinen Quecksilbers die von Millon bemerkten Erscheinungen nicht durch die Gegenwart der Metalle bedingt sind, und dass man in diesen Versuchen nicht wohl Einflüsse erkennen kann, wie diess der Verfasser glaubt, welche an das Verhalten des Graphits zum Eisen im Stahl erinnern.

Eine andere Erscheinung, welche im ersten Augenblicke sehr eigenthümlich erscheint, aber, wie ich glaube, gleichfalls in die Reihe der wohlbekannten Erscheinungen zurücktritt, ist, dass, während durch Zusatz von Blei oder Zink zum Quecksilber die Destillation dieses Metalls verzögert wird, sie beschleunigt erscheint durch die Anwesenheit der geringsten Quantität Platin.

Es scheint mir, dass das Platin hier in derselben Weise wirkt, wie in Berührung mit jeder beliebigen Flüssigkeit, und diess in sehr einfacher Art, nämlich dass das Platin im Quecksilber in Vertheilung, aber nicht in Auflösung sich befindet, dergestalt, dass man durch eine einfache mechanische Operation, durch Schütteln des Platin enthaltenden Quecksilbers mit Wasser, das Platin hinwegnehmen kann. Dasselbe bildet dann, gemischt mit fein vertheiltem Quecksilber, auf der Oberfläche der Metallmasse eine dichte Haut, welche verschwindet, wenn man das Quecksilber trocknet und zum Sieden erhitzt, aber wieder erscheint, wenn man das Schütteln mit Wasser wiederholt. Die Erscheinuugen, welche das platinhaltige Qnecksilber zeigt, können ebenfalls durch andere Körper, welche im Stande sind, sich gleich dem Platin in dem Quecksilber zu vertheilen, hervorgebracht werden. So giebt eine geringe Spur Chlor einer beträchtlichen Quantität dieses Metalls die Eigenschaft, sich stark an das Glas zu hängen.

Wie ich eben anführte, dass einfaches Schütteln des Quecksilbers diess vom Platin befreie, so kann dieselbe Operation auch dienen, die Gegenwart des Bleies nachzuweisen. Mit Hülfe dieses einfachen Reagens kann man Mengen von Blei auffinden, welche allen andern analytischen Verfahrungsarten entgehen wür-

den. Es genügt, das bleihaltige Quecksilber eine Minute lang mit Wasser zu schütteln, damit das Blei oxydirt und in leichten Flocken abgeschieden werde, welche in der Ruhe sich absetzen und leicht gesammelt werden können. Noch ist hier anzuführen, dass, wenn man bleihaltiges Quecksilber mit Luft schüttelt, dasselbe sich mit einer Haut bedeckt, welche ein Gemisch von feinvertheiltem Quecksilber und Bleioxyd ist.

Fassen wir Alles zusammen, so erklären die in dieser Note angeführten Thatsachen und die Erörterungen der Arbeit Millon's selbst die Anomalien, welche die Destillation des Quecksilbers bietet, völlig und nehmen dieser Erscheinung alles anscheinend Aussergewöhnliche.

XI.

Notiz über die Fällung und Trennung der Thonerde und des Eisenoxyds.

Von

Dr. *W. Knop*.

Bei den so häufig vorkommenden gemeinschaftlichen Fällungen des Eisenoxyds und der Thonerde durch Ammoniak und deren nachheriger Trennung durch Kali ist es eine allbekannte Erfahrung, dass diese beiden Oxyde durch ein gewisses Verbindungsstreben gegenseitig geringe Rückhalte beibehalten. Es liess sich vermuthen, dass man vollständigere Trennungen erhalten würde, wenn eben jene Affinität durch anderweitige Verbindung eines der beiden Körper zuvor aufgehoben würde. Kocht man den Niederschlag von Thonerde- und Eisenoxydhydrat mit Kali unter Zusatz einer hinreichenden Menge von Schwefelammonium so lange, bis die anfangs grün erscheinende Flüssigkeit nach einiger Zeit der Ruhe schwarze Flocken absetzt und durch ein wenig überschüssig gebildetes Schwefelkalium gelblich erscheint und nicht mehr grün durch's Filter läuft, was in nicht langer Zeit zu erreichen ist, so erhält man, bei nachherigem

Fällen der Thonerde, diese bei langsamem Eintrocknen als eine glashelle Masse, bei raschem Trocknen und Ausglühen von so rein weisser Farbe, dass man auf einen besonders reinen Zustand derselben schliessen muss. Fügt man hierzu die kürzlich von Malaguti und Durocher gemachten Erfahrungen in Bezug auf vollständige Fällung der Thonerde, welche bei Anwendung von Schwefelammonium unter allen Umständen am vollständigsten war, so ergiebt sich, dass man, so weit es thunlich ist, diese beiden Oxyde sogleich mit Schwefelammonium zu fällen, den Niederschlag mit einem etwas Schwefelammonium haltigen Wasser auszuwaschen und die Thonerde mit Hülfe von Kali, dem man einige Tropfen Schwefelammonium zugesetzt hat, auszuziehen hätte, um sogleich eine vollständigere Fällung und Trennung dieser Körper zu erhalten.

XII.

Ueber die Producte der Einwirkung des Schwefels auf Kali, Natron und deren kohlensaure Salze.

Von

Fordos und ***Gélis.***

(*Ann. de Chim. et de Phys. III. Sér. Tom. XVIII.* 1846.)

Man hat bisher die Ansicht gehabt, dass sich beim Zusammenschmelzen von kohlensauren Alkalien mit Schwefel schwefelsaures Salz und Schwefelmetalle, und beim Kochen von Alkalien statt des schwefelsauren Salzes unterschwefligsaures Salz bilde. Die folgenden Untersuchungen lehren hierüber eine neue und andere Erfahrung kennen.

Es wurde zunächst die Temperatur bestimmt, bei welcher der Schwefel auf die kohlensauren Alkalien einwirkt. Es zeigte sich, dass dieses beim Kali in der Nähe von 108°, dem Schmelzpuncte des Schwefels, und zwar vollständig eintrat, während beim Natron ungefähr eine Temperatur von etwa 275° angewandt werden musste. Hierbei hatte sich aber neben dem Schwefelmetall nur unterschwefligsaures Kali $KO\ S_2\ O_2$ gebildet; es wurde mittelst Weingeist vom aufgelösten Schwefelmetall getrennt und

enthielt durchaus kein schwefelsaures Salz; der Luftzutritt bei Darstellung der Schwefelleber war durch einen zweckmässigen Apparat abgehalten.

Die Analysen der folgenden Schwefelverbindungen wurden durch Anwendung einer Flüssigkeit von einem bekannten Gehalte an aufgelöstem schwefelsaurem Zink ausgeführt, die unterschwefligsauren Salze dagegen wurden mit Hülfe einer Auflösung von Jod in Weingeist bestimmt, indem nach früheren Versuchen ein Aeq. Jod zwei Aeq. unterschwefligsaures Salz repräsentirt.

Als nun eine Schwefelleber aus gleichen Gewichtstheilen Schwefel und kohlensaurem Kali dargestellt wurde, um Fünffach-Schwefelkalium zu erhalten, und das Product bis zum Erkalten vor dem Zutritt der Luft geschützt wurde, ergab die Analyse dieses Productes das Verhältniss von 2 Aeq. Schwefelmetall auf ein Aeq. unterschwefligsaures Salz. Die hierbei stattfindende Reaction muss daher auf folgende Weise ausgedrückt werden:

$$3KO,\ CO_2 + 12\,S = 2KS_5 + S_2\,O_2,\ KaO + 3CO_2.$$

Zur Bildung dieser Verbindungen ist nicht Rothglühhitze erforderlich. Da sich nun die frühern Angaben auf ein bei Rothglühhitze erhaltenes Product beziehen, so wurde das Verhalten von unterschwefligsauren Alkalien bei Rothglühhitze für sich geprüft. Es ergab sich dabei, dass sich aus unterschwefligsaurem Kali oder Natron ein Gemenge von 3 Aeq. schwefelsaurem Salze und 1 Aeq. Fünffach-Schwefelkalium bildet, eine Reaction, die man auf folgende Weise klar machen kann:

$$4\,MO,\ S_2\,O_2 = 3\,MO,\ SO_3 + M\,S_5.$$

Es entwickelt sich während dieses Vorganges durchaus kein Gas, nur entweicht durch partielle Zersetzung des 5fach-Schwefelmetalls eine geringe Menge Schwefel. Der Rückstand hat eine leberbraune Farbe.

Wurde nun statt eines reinen unterschwefligsauren Salzes eine gewöhnliche Schwefelleber, d. h. ein Gemenge von 4 Aeq. unterschwefligsaurem Salze und 8 Schwefelmetall, geglüht, so enthielt der Rückstand neben unverändertem Schwefelmetall die Zersetzungsproducte des unterschwefligsauren Salzes und bestand somit aus 9 Aeq. Schwefelmetall und 3 Aeq. schwefelsaurem Salze. Dieses giebt das von Berzelius und Vauquelin in denselben

gefundene Verhältniss von 3 : 1 für Schwefelmetall zu schwefelsaurem Salze.

Die auf trocknem Wege bereitete Schwefelleber ist daher ein Gemenge von unterschwefligsaurem Salze und Schwefelmetall, und nur die bei einer höheren Temperatur dargestellte enthält schwefelsaures Salz.

Natron verhält sich in dieser Beziehung eben so als Kali, nur liegt die Temperatur, bei welcher sich die Schwefelverbindung bildet (280°), derjenigen, bei welcher sich das unterschwefligsaure Salz zersetzt, sehr nahe, und es ist aus diesem Grunde schwierig, ein ganz von Schwefelsäure freies Product zu erhalten.

Bei der Einwirkung gelöster Alkalien auf Schwefel hatte Berzelius, durch die Constanz der analytischen Resultate bewogen, angenommen, dass die schon von Gay-Lussac dabei wahrgenommene unterschweflige Säure in einem solchen Verhältnisse mit den Basen verbunden sei, dass auf jedes Aeq. der Base 3 Aeq. Schwefel kommen, wiewohl ihm dieses Verhältniss selbst auffallend erschien.

Eine genaue Prüfung ergab nun, dass in der That nur unterschwefligsaures Salz und keine der neuen Schwefelsäuren hierbei gebildet wurde, und erklärte zugleich das scheinbar Ungewöhnliche des Resultates. Es fand sich stets eine grössere Menge von unterschwefligsaurem Salze, wenn das Kochen der Flüssigkeit länger fortgesetzt wurde, und es findet das ganze Resultat seine Erklärung in der bis jetzt nicht beachteten Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. Als nämlich, um den Luftzutritt abzuhalten, Schwefel und Alkali in einem Kolben gekocht wurden, dessen Hals mittelst eines Korkes geschlossen war, worin ein mit Quecksilber gesperrtes Rohr befestigt war, entwich hieraus stets Schwefelwasserstoffgas.

Dieses Verhalten, dass beim Kochen eines gesättigten Alkalisulphürs Wasser zersetzt werde, ist bisher unbemerkt geblieben.

Man muss zunächst an die von H. Rose gemachten Beobachtungen erinnern, dass Schwefelbaryum und Schwefelcalcium beim Kochen mit Wasser zuerst Schwefelwasserstoffschwefelmetalle und dann Oxydhydrate geben. Nimmt man an, dass eben so die Schwefelmetalle des Natriums und des Kaliums beim Auflösen in Wasser in Schwefelwasserstoffschwefelmetalle verwandelt wer-

den, so würde sich auch in unserem Falle die Entwickelung von Schwefelwasserstoff und die Bildung von unterschwefligsaurem Salze leicht erklären lassen.

Nimmt man dieses an, so wird beim Kochen eine Lösung von Schwefelnatrium oder Schwefelkalium nicht weiter eintreten, da die entstehenden Schwefelwasserstoffschwefelmetalle beim Siedepunct des Wassers nicht zersetzt werden; kocht man aber bei Zusatz von Schwefel, so wird dieser von Neuem auf das Alkali reagiren und Schwefelmetall und unterschwefligsaures Salz bilden, er wird ebenfalls auf das Sulphhydrat einwirken und, so wie schon Thénard gezeigt hat, dadurch Schwefelwasserstoff entwickeln.

Es bleibt daher noch übrig, zu zeigen, woher es gekommen sein mag, dass die von Berzelius erhaltenen Resultate von den angegebenen abweichen.

Berzelius hat die Verbindung S MO, S_3O_3 nicht isolirt; nachdem er ebenfalls eine Schwefelleberlösung bei Abhaltung der Luft dargestellt hatte, brachte er sie bei Digestionswärme mit Kupferoxydhydrat in Berührung, um den Schwefel, der als Schwefelmetall gebunden war, hinwegzunehmen. Hierauf bestimmte er einmal den Schwefel im unterschwefligsauren Salze und den ganzen Kaligehalt, der zum Versuche angewandt war. Er fand hierbei das Verhältniss von 3 Aeq. Schwefel auf 4 Aeq. Kali. Nachdem er sich überzeugt hatte, dass die Flüssigkeit nur unterschweflige Säure enthielte, musste er das besondere Verhältniss von 1 Aeq. Kali auf so viel unterschweflige Säure annehmen, dass dadurch 3 Aeq. Schwefel auf dieses 1 Aeq. Basis zu rechnen waren.

Der für das unterschwefligsaure Salz gefundene Schwefel aber repräsentirt nicht allein den in dieser Reaction nothwendig erforderlichen, sondern auch zugleich denjenigen, welcher von der Reaction des Wassers auf das Schwefelmetall und dem dadurch gebildeten unterschwefligsauren Salze herrührt. Auch bildet sich bei der Digestion von Schwefelleberlösung mit Kupferoxydhydrat noch eine Portion unterschwefligsaures Salz, indem dieses seinen Sauerstoff an den Schwefel der ersteren abtritt, indem es selbst Schwefel gegen Sauerstoff aufnimmt.

XIII.
Ueber das Pigment des Safflors.

Ueber das rothe und gelbe Pigment des Safflors hat Hr. A. Schlieper (Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. LVIII, S. 357) eine Untersuchung angestellt. Die früher von Preisser angegebenen Resultate fand der Verf. durchaus unrichtig.

Den gelben Farbstoff erhält man durch Auswaschen des Safflors mit Wasser. Diese Lösung säuert man mit Essigsäure an und fällt mit essigsaurem Bleioxyd. Die Bleiverbindung mit dem gelben Farbstoffe bleibt hierbei in der Lösung und kann durch nachheriges Neutralisiren mit Ammoniak als schmuzig orangefarbener Niederschlag erhalten werden. Die Zersetzung dieses Bleisalzes gelang am besten mit Schwefelsäure. Nach dem Abdampfen der Lösung dieses gelben Farbstoffes wurde er mit absolutem Weingeist behandelt, welcher Gummi, Eiweiss etc. zurückliess, und der Farbstoff hierauf in Wasser gelöst, worin er sich mit schön gelber Farbe löste. Er stellt eine Art Extract dar, dessen wässrige Lösung sich bald an der Luft verändert und oxydirten Farbstoff absetzt, der sich in Weingeist löst. Zur Analyse wurde die Bleiverbindung verwandt, welche sich nicht an der Luft verändert. Sie gab die folgenden Resultate:

	Berechnet.	Gefunden.
3 Pb O	64,26	63,54
16 C	18,40	17,85
10 H	1,92	1,92
10 O	15,42	—
	100,00,	

also das relative Verhältniss: PbO, $C_{16} H_{10} O_{10}$.

Der aus einer alkoholischen Lösung mit Bleiessig erhaltene Niederschlag des oxydirten gelben Farbstoffes gab dagegen die Formel: PbO, $C_{24} H_{12} O_{13}$.

	Berechn.	Gef.
1 PbO	30,01	29,42
24 C	38,75	38,42
12 H	3,23	3,21
13 O	28,01	28,95
	100,00,	

ein Resultat, welches zeigt, dass bei der Bildung dieses oxydirten Farbstoffes Wasser austritt und zugleich Wasserstoff oxydirt wird.

Der rothe Farbstoff oder das *Carthamin* wurde aus dem vom gelben Farbstoff befreiten Safflor mit Natron ausgezogen. Die Lösung wurde mit Essigsäure beinahe neutralisirt und dann auf hineingelegte Baumwolle gefällt. Hierauf wurde er in einer 5 Proc. kryst. kohlens. Natron haltenden Flüssigkeit aufgenommen und hieraus mit Essigsäure gefällt und auf einem Filter gesammelt. Vom Filter wurde er mit Weingeist gelöst, dieser hierauf abdestillirt und der trockne Rückstand mit Wasser ausgewaschen und dadurch ein neu gebildeter gelber Farbstoff entfernt. Das so erhaltene, bei 100° getrocknete Carthamin gab bei der Analyse die Formel:

$$C_{14} H_8 O_7,$$

welche noch die Analyse der Bleiverbindung dieses Körpers bestätigte.

Der so eben erwähnte gebildete gelbe Farbstoff hatte die Zusammensetzung: $C_{14} H_7 O_9$; es hat also das Carthamin bei Behandlung mit Alkohol 3 At. Sauerstoff und 1 At. Wasser verloren.

In alkalischen Flüssigkeiten zersetzt sich das überhaupt sehr leicht veränderliche Carthamin sehr schnell. Aus einer Lösung in Ammoniak, nach vollkommener Einwirkung desselben und der Luft, fällte Essigsäure ein caffeebraunes Pulver von folgender Zusammensetzung:

$$C_{28} H_{17} O_{16} = 2 (C_{14} H_8 O_7) + HO + O.$$

Aus der hiervon abfiltrirten gelben Flüssigkeit wurde durch essigsaures Blei noch ein wenig brauner Niederschlag und dann bei Zusatz von Ammoniak noch eine neue Bleiverbindung der höchsten Oxydationsstufe des Carthamins $= C_{14} H_7 O_{10}$ erhalten.

XIV.

Ueber den Fruchtwechsel und die Quantität unorganischer Substanzen, welche durch verschiedene Pflanzen unter verschiedenen Umständen dem Boden entzogen wird.

Von

Charles Daubeny.

(Kurzer Auszug aus d. *Philos. Transact.* 1845. *Part. II*, *p.* 179—252.)

Die Abhandlung Daubeny's zerfällt in drei Theile, von denen der *erste die Grösse der Ernten angiebt*, *die in jedem Jahre während der Periode*, *in welcher die Versuche angestellt wurden*, *erhalten wurden.* Die Plätze, die zur Ausführung der Versuche dienten, waren ihrer Oberflächen-Ausdehnung nach bekannt, und diese wurde bei der Berechnung immer auf 100 Quadratfuss reducirt. Es wurde bei jeder der im Folgenden angegebenen Pflanzen die in jedem Jahre gewonnene Ernte genau bestimmt sowohl von den Pflanzen, welche fortwährend auf einem und demselben Boden (*permanente* Ernte) wuchsen, als auch von denen, die an verschiedenen Plätzen des Grundstückes gebaut wurden (*wechselnde* Ernte). Als Beispiel werden wir in dem Folgenden die Kartoffelernten angeben, die man während der Jahre 1836 bis 1844 erhielt. Der Boden war seit 1833 nicht gedüngt worden.

Jahr.	Permanente Ernte. Vor dem Wägen nicht getrocknet, sondern nur vom Schmuz gereinigt.		Wechselnde Ernte.	
	Nach einer Ernte von Turnips.		Nach einer Ernte von *Papaver somniferum.*	
1836.	Knollen	89,50	Knollen	84,00
			Nach einer Ernte von *Cannabis sativa.*	
1837.	Knollen	59,5	Knollen	108,0
			Nach einer Ernte von *Cannabis sativa.*	
1838.	Knollen	68,0	Knollen	68,5
			Nach einer Ernte von *Polygonum fagopyrum.*	
1839.	Knollen	59,0	Knollen	132,0
			Nach *Linum usitatissimum.*	
1840.	Knollen	88½	Knollen	72
			Nach *Linum usitatissimum.*	
1841.	Knollen	64	Knollen	81½
			Nach *Vicia Faba.*	
1842.	Knollen	82,5	Knollen	110
			Nach *Vicia sativa.*	
1843.	Knollen	48,6	Knollen	48,4
			Nach *Hordeum sativum.*	
1844.	Knollen	61,0	Knollen	98,0
	Mittel aus 9 Jahren.		Mittel aus 9 Jahren.	
	Knollen	68,9	Knollen	89,1
	Mittel der ersten 5 Jahre.		Mittel der ersten 5 Jahre.	
	Knollen	72,9	Knollen	92,8.

Es ist bemerkenswerth, dass das Mittel der wechselnden Kartoffelernten sehr nahe der Menge entspricht, welche im Jahre 1844 von einem gleich grossen Platze erhalten worden, welcher dem Versuchsfelde sehr nahe lag und vor Kurzem gedüngt worden war, indem hier die Ernte 96,0 Lbs. ergab, während das Mittel von 9 Jahren gleich 89,1 Lbs. war, und da ausserdem die Ernte des letzten Jahres, in welchem dieselbe auf Gerste folgte, nicht weniger als 98 Lbs. betrug, so beweist diess offenbar, dass nach einer so langen Periode des Erntens noch eine hinlängliche Quantität solcher Bestandtheile in dem Boden vorhanden war, welche für die lebhafte Entwickelung der Pflanze nöthig sind.

Eine Untersuchung einiger Kartoffelproben von der Ernte des Jahres 1844 zeigte, dass die wechselnde Frucht mehr Stärke und mehr Holzfaser und andere organische, diesem Gewächse eigenthümliche Substanzen enthielt, als es bei den permanenten Ernten der Fall war, und dass von den letztern die Frucht, welche nur 5 aufeinanderfolgende Jahre in demselben Boden gewachsen war, in ihrer Zusammensetzung sich mehr der wechselnden ähnlich zeigte, als wenn sie 10 Jahre lang von demselben Platze geerntet worden war. Der Wassergehalt war in beiden Fällen nicht sehr verschieden, aber hinsichtlich der unorganischen Substanzen zeigte sich ein Unterschied. Es enthielt nämlich die wechselnde Frucht in einer bestimmten Quantität von Knollen die geringste, und die permanente die grösste Aschenmenge, als wenn der Mangel an organischer Substanz die Aufnahme einer grösseren Menge von unorganischen Körpern veranlasst hätte. Die Beschaffenheit dieser letztern wird sich aus den unten angeführten Analysen des Hrn. Way ergeben. Bei der Untersuchung einer Kartoffel aus einem Garten in der Nähe von Oxford, dessen Boden dem des Versuchsfeldes ähnlich war, fand sich die Menge der Stärke sehr nahe übereinstimmend mit der in der wechselnden Frucht enthaltenen, aber eine grössere Menge von Wasser; die Analysen ergaben nämlich:

	Stärke.	Holzfaser.	Andere feste Substanz.	Wasser.
	Proc.			
Gute mehlige Kartoffel aus einem Garten in der Nähe von Oxford	13,00	5,90	5,6	75,5
Wechselnde Frucht von dem Versuchsfelde	13,67	9,76	5,7	71,9
Permanente Frucht nach 5 Jahren	10,54	11,32	4,5	73,7
Permanente Frucht nach 9 Jahren	9,11	9,76	8,8	72,4.

Die Zahlen, wie sie aus den mit den verschiedenen Pflanzen ausgeführten Versuchen sich ergeben haben, findet man in der beifolgenden übersichtlichen Tabelle zusammengestellt.

Es ergiebt sich, dass in der ganzen Reihe nur 4 Fälle vo kommen, in welchen die mittlere Grösse der permanenten Ern gleich oder höher ist als die der wechselnden Frucht. In de ersten dieser Fälle, bei dem Tabak, kann man diess Verhalte dem Umstande zuschreiben, dass die Beschaffenheit des Boden in dem Jahre der Einführung der permanenten Ernte günstige als der wechselnden gewesen ist, indem die erstere von eine kurz vorher gedüngten Boden gewonnen wurde, die letztere vo einem Boden, der bereits durch vorhergehende Ernten zum Thei erschöpft war. Ferner die Runkelrübe wurde kaum eine hinrei chende Zeit hindurch beobachtet, um zu irgend wie sichern Resul taten führen zu können. Die beiden andern, nämlich die Endi vie und Münze, bieten so nahe übereinstimmende Resultate da in der Grösse der permanenten und wechselnden Ernten, dass der geringe Unterschied wohl nur Nebenumständen zugeschrieben werden muss und man eine Uebereinstimmung in den erhaltenen Producten annehmen kann.

Wenn man von diesen 4 Fällen, welche Ausnahmen bilden, absieht, so scheint sich als allgemeines Resultat der Versuche zu ergeben, dass auf der Seite der wechselnden Ernten ein *offenbares* Uebergewicht statthat, welches zwischen 1 und 75 Proc. variirt, aber gewöhnlich der letztern Zahl sich sehr nähert. Jedoch folgt keineswegs, dass diese Differenz dem Einfluss von Excretionen der Wurzeln zuzuschreiben sei. Wäre dieses die Ursache, so müssten wir sowohl eine regelmässigere als auch schnellere Abnahme der permanenten Ernte wahrnehmen, als diess aus den Beobachtungen sich ergeben hat; wir würden dann z. B. nicht finden, dass die Kartoffelernte in dem 5ten Jahre dem Erzeugniss des ersten gleich sei; dass der Turnips, nachdem er bis zu 37,0 Lbs. gesunken war, in dem 6ten sich bis auf 128 Lbs. sich wieder erhebe; ohne hier andere ähnliche Fälle von Oscillationen anzuführen. Wenn aber durch eine Frucht dem Boden nichts offenbar Schädliches mitgetheilt wird, so kann man die allmählige Verminderung der Ernte nur dem Mangel entweder an organischen oder an unorganischen Substanzen zuschreiben, welche zu deren Entwickelung unentbehrlich sind.

2. *Abtheilung. Ueber die chemische Zusammensetzung gewisser Ernten, und über die Quantität unorganischer Substan-*

, in welchem die k
Ernte erhalten wurd

, d. i. 1843
, 1843, nach Wicken
, 1843
J., 1844
., 1835
, 1844
., 1844
., 1844, nach Tabak
, 1837
, 1841, nach Bohnen
, 1837
1843, nach Kartoff
. 1840
, 1837, nach Turnip
— — — —

1844
, 1837, nach Endivie
, 1844
, 1835, nach Ritters
. 1840
. 1837, nach Gerste
1843
1837

1841
, 1837, nach Valeri
, 1842
1839, nach Münze
1839
1839, nach Flachs
1844
1843, nach Sonnen
1843
1842, nach Hafer
1843

— — — —

n, ehe die erste Er

Ernte in dem ersten Jahre.	Q der in l J
89,50	
84,0	
96,0	
12,9	
15,8	
43,5	
38,0	
27,7	
29,0	
35,5	
185,0	
192,0	
46,5	
52,5	
17,2	
38,0	
27,0	
8,5	
11,3	
68,5	
68,0	
21,9	
17,0	
12,8	
14,8	
68,25	
74,0	
172,0	
42,0	
31,0	
37,5	
312,0	
330,0	
14,0	
40,0	

r vorigen Ernte,

Name der Frucht.		Ob in demselben oder in verschiedenem Boden gewachsen.	Zahl der Jahre, während welcher der Versuch dauerte.	Quantität der Ernte in dem ersten Jahre.	Q der ir l J
Kartoffel (*Solanum tuberosum*)	1	in demselben	9	89,50	
	2	in verschied.	9	84,0	
	3	in demselben	5	96,0	
Flachs (*Linum usitatissimum*)	1	in demselben	10	12,9	
	2	in verschied.	10	15,8	
	3	in demselben	5	43,5	
Bohnen (*Vicia Faba*)	1	in demselben	10	38,0	
	2	in verschied.	10	27,7	
Gerste (*Hordeum vulgare*)	1	in demselben	10	29,0	
	2	in verschied.	10	35,5	
Turnips (*Brassica Rapa*)	1	in demselben	10	185,0	
	2	in verschied.	10	192,0	
Hanf (*Cannabis sativa*)	1	in demselben	9	46,5	
	2	in verschied.	7	52,5	
Euphorbie (*Euphorbia Lathyris*)	1	in demselben	3	17,2	
Mohn (*Papaver somniferum*)	1	in demselben	9	38,0	
	2	in verschied.	9	27,0	
Klee (*Trifolium pratense*)	1	in demselben	10	8,5	
	2	in verschied.	6	11,3	
Endivie (*Cichorium endivia*)	1	in demselben	10	68,5	
	2	in verschied.	5	68,0	
Münze (*Mentha viridis*)	1	in demselben	10	21,9	
	2	in verschied.	4	17,0	
Buchweizen (*Polygonum fagopyrum*)	1	in demselben	10	12,8	
	2	in verschied.	10	14,8	
Petersilie (*Petroselinum sativum*)	1	in demselben	10	68,25	
	2	in verschied.	6	74,0	
Tabak (*Nicotiana rustica*)	1	in demselben	10	172,0	
	2	in verschied.	8	42,0	
Hafer (*Avena sativa*)	1	in demselben	6	31,0	
	2	in verschied.	6	37,5	
Rüben (*Beta vulgaris*)	1	in demselben	6	312,0	
	2	in verschied.	5	330,0	
Futterwicke (*Vicia sativa*)	1	in verschied.	4	14,0	
Sonnenblume (*Helianthus annuus*)	1	in verschied.	4	40,0	

*) Das Mittel ist hier geringer als bei der vorigen Ernte, erste Ernte der vorhergehenden Columne.



sen, welche durch dieselben während der Dauer der Versuche dem Boden entzogen wurden.

Die in dem Folgenden mitgetheilten Analysen wurden sämmtlich von Hrn. Way ausgeführt nach einer Methode, die nicht sehr von der von Will und Fresenius mitgetheilten abweicht. Jedoch hielt Way die von diesen angegebene Bestimmung der Phosphorsäure bei der Ausführung einer so grossen Anzahl von Analysen für zu mühsam und zeitraubend. Im Allgemeinen wurde bei den Aschenanalysen die folgende Methode angewandt. In einigen wenigen Fällen, wie bei den Cerealien, wo die Aschen sehr reich an Silicaten sind, konnte mittelst Säure keine vollständige Lösung erhalten werden, ohne dass die ganze Masse vorher mit kohlensaurem Baryt war geschmolzen, oder mit kaustischem Kali eingedampft worden; die erstere Methode wurde bei Bestimmung der Alkalien, die letztere bei Bestimmung der übrigen Bestandtheile benutzt. Wenn aber die Asche in Salzsäure sich vollständig auflöslich zeigte, so wurde die Analyse mit dieser Lösung direct ausgeführt. Die Verbrennungen wurden in einem eisernen Gefässe ausgeführt, und die Aschen enthielten deshalb etwas unwesentliches Eisenoxyd, welches in Abzug gebracht wurde. Es wurden gewöhnlich 200 Gran zur Analyse genommen. Die Lösung in Salzsäure wurde, nach Abscheidung von Kieselerde, Kohle und Sand, in 3 oder 4 Theile getheilt.

A. Zur Bestimmung des Eisenoxyds. In den meisten Theilen der Pflanzen, namentlich in ihren Samen und in den Knollen und Zwiebeln, ist in der Regel die Menge der Phosphorsäure grösser, als nothwendig ist, um die ganze Menge des Eisenoxyds mit dieser Säure zu verbinden. Wenn man nun zu der Lösung, welche sehr wenig sauer ist, essigsaures Ammoniak zusetzt, so wird das phosphorsaure Eisenoxyd präcipitirt, welches nach Will und Fresenius 56,08 Proc. Eisenoxyd enthält. Um die ganze Menge der Phosphorsäure zu erfahren, wurde die Berthier'sche Methode angewandt, nämlich eine genau bekannte Menge von aufgelöstem Eisendraht zugesetzt, die ganze Menge, nach der Neutralisirung durch Ammoniak, mit essigsaurem Ammoniak niedergeschlagen und von dem Niederschlage das zugesetzte und das vorher schon in der Auflösung aufgefundene Eisenoxyd abgezogen. Man nimmt zu dieser Bestimmung der Phosphorsäure am besten eine besondere Portion (*B*) der ursprünglichen Lösung.

Es wurde untersucht, ob die nach der angeführten Methode erhaltene Phosphorsäure mit 2 oder mit 3 Atomen Basis verbunden sei, da Will und Fresenius behaupten, dass die Cerealien dieselbe gewöhnlich in der erstern, die Leguminosen in der letztern Verbindung enthalten. Die in dieser Hinsicht ausgeführten Versuche scheinen eine solche Behauptung nicht zu bestätigen, indem sie eher beweisen, dass das Verhältniss der Basis zur Säure einigen Bezug hat auf die Menge des anwesenden Alkali's, und deswegen in gewissem Grade abhängig ist von der Art, wie die vorhergehende Einäscherung ausgeführt worden ist. Wenn man vermuthet, dass eine Pflanze reich ist an Alkali und nur wenig Kieselerde enthält, so wird die Annahme natürlich erscheinen, dass die Phosphorsäure mit 3 At. Basis verbunden sein werde. Wenn dagegen die Menge der Kieselerde beträchtlich ist, so wird eine starke Hitze bewirken, dass ein grösserer Theil derselben sich mit dem Alkali verbindet, und dass von dem letztern nur so viel übrig bleibt, als hinlänglich ist, eine zweibasische Verbindung mit Phosphorsäure zu bilden. Dagegen kann, wenn eine geringere Hitze angewendet wurde, hierbei auch eine dreibasische Verbindung sich erzeugt haben. So zeigte sich, dass bei allen Kartoffelernten die phosphorsaure Verbindung der Asche ein gelbes Präcipitat mit salpetersaurem Silber gab, und dasselbe war auch bei dem Turnips der Fall; aber bei den Bohnen zeigte dasselbe Verhalten sich nur ein einziges Mal und zwar bei der wechselnden Ernte und ebenfalls bei einer wechselnden Gerstenernte. Auf der andern Seite schien in zwei andern Aschen von Gerste und in zwei Arten von Bohnenasche die Phosphorsäure in dem durch salpetersaures Silber erzeugten Niederschlage nur mit zwei Atomen Basis verbunden zu sein.

Die Menge des Kalkes und der Magnesia wurde in den beiden Flüssigkeiten *A* und *B* nach gewöhnlichen Methoden mit Leichtigkeit bestimmt. In der Lösung *C* wurden die Alkalien ihrer Menge nach untersucht, indem die Flüssigkeit mit Barytwasser versetzt und wie bekannt verfahren wurde. Das Natron wurde nach dem Verluste bei der Abscheidung des Kali's aus den Chloralkalien bestimmt.

Aus den unten mitgetheilten Resultaten der von Way ausgeführten Analysen ergiebt sich, dass sie nicht übereinstimme mit der Ansicht Liebig's, nach welcher ein Alkali in der Orga-

nisation der Pflanzen durch ein anderes ersetzt werden könne, und dass eine Species, welche im Binnenlande eine gewisse Quantität Kali assimilirt, in der Nähe des Meeres, wo Natron im Ueberfluss vorhanden ist, eine äquivalente Menge des letztern aufnimmt. Man sieht nämlich, dass in der Beschaffenheit der alkalischen Bestandtheile bei der Gerste, welche in der Nähe des Meeres wuchs, an der östlichen wie an der westlichen Küste Englands, und derjenigen aus der mehr centralen Gegend von Oxfordshire keine Verschiedenheit nachgewiesen werden konnte.

Da die Absicht nur war, die Qualität und Quantität der organischen Substanzen zu bestimmen, welche unter diesen Umständen dem Boden entzogen werden, so wurde die Gersten-, Flachs-, Hanf- und Bohnenernte verbrannt, ohne dass eine Trennung ihrer verschiedenen Theile vorher vorgenommen wäre, und nur bei den Kartoffeln und dem Turnips wurde ein bestimmter Theil der Pflanze für die Analyse ausgewählt, nämlich bei den erstern die Knollen, und von dem letztern die Rüben.

Gerste.

1) Permanente Ernte, im zehnten Jahre (Sand und Kohle = 22,36 und Eisenoxyd = 2,12). 2) Wechselnde Ernte, in demselben, seit 10 Jahren nicht gedüngten Boden gewachsen (Sand und Kohle = 21,91; Eisenoxyd = 2,30). 3) Gewachsen auf einem andern Theile des Feldes; der Boden war ähnlich, aber kurz vorher gedüngt; unterschieden durch die Benennung der *gewöhnlichen Ernte* (*standard crop*) (Sand und Kohle = 16,60; Eisenoxyd = 2,30). 4) Gewöhnliche Ernte, erhalten durch Hrn. Druce von Ensham (berechnet aus der Analyse von Körnern und Stroh, s. u.).

	1.	2.	3.	4.
Kieselerde	32,3	46,1	45,0	43,6
Phosphorsäure	9,5	11,8	9,2	12,J
Schwefelsäure	2,7	2,9	5,2	4,1
Kohlensäure	2,5	1,7	1,8	0,2
Chlornatrium	6,1	1,7	2,1	5,7
Natron	0,0	0,0	0,0	0,6
Kali	22,6	20,9	16,8	21,7
Magnesia	6,0	4,4	4,7	3,3
Kalk	18,2	9,7	14,7	14,3
	99,9	99,9	99,2	99,1.

Oder: Säuren	17,00	14,7	16,4	16,2
Basen	32,70	46,8	35,0	35,8
Aschenprocente		8,7	6,25	7,15.

Diese Resultate sind in zweierlei Hinsicht interessant, zuerst weil sie zeigen, wie die Zusammensetzung der Asche der Gerste ist, wenn diese unter natürlichen Umständen cultivirt wird, oder innerhalb welcher Grenzen die Abweichungen von einem normalen Zustande stattfinden könnten; zweitens weil sie im Allgemeinen die Genauigkeit der Analysen bestätigen, durch die Uebereinstimmung, welche man in der Zusammensetzung der wechselnden Ernte, wie sie durch den Versuch bestimmt wurde, mit derjenigen bemerkt, die aus den von Hrn. Druce erhaltenen und für sich analysirten Gerstenkörnern und dem Gerstenstroh berechnet worden ist. Es scheint aus den obigen Analysen sich zu ergeben, dass der Hauptunterschied zwischen der permanenten Ernte und den beiden andern in der grössern Menge auflöslicher Kieselerde liege, welche nebst der grösseren Aschenmenge von dem Strohe, welche an Menge über die Körner prädominirt, herrühren mag.

In dem Folgenden sind Stroh und Körner für sich analysirt worden bei einer von Hrn. Druce erhaltenen und auf einem Felde in der Nähe von Ensham in dem Oxforder Thon gewachsenen Gerste:

1) *Körner* (Kohle = 24,51; Eisenoxyd = 2,30); 2) *Stroh* (Sand und Kohle = 4,20; Eisenoxyd = 4,74); 3) *Hacheln* (*Aulm*) (Kohle und Sand = 6,22; Eisenoxyd = 1,53).

	1.	2.	3.
Kieselerde	33,2	47,20	89,50
Phosphorsäure	31,2	1,80	1,30
Schwefelsäure	3,4	4,60	0,90
Kohlensäure	0,0	1,27	0,00
Chlornatrium	2,3	8,25	0,80
Natron	0,0	1,06	0,24
Kali	19,1	24,40	1,30
Magnesia	7,6	1,70	0,99
Kalk	3,6	9,65	5,00
	100,4	99,93	100,03
Aschenprocente	2,04	4,2	13,7.

Die bedeutenden Abweichungen in den Resultaten der Analysen der Gerstenasche von Sprengel, Bichon und Way veranlassten den Letztern zu der Untersuchung, ob, wie Will und Fresenius behaupten, zwischen Gerste, welche in einem Inlande, wie in Oxfordshire, und derjenigen, welche an der Meeresküste cultivirt wird, hinsichtlich der alkalischen Bestandtheile eine merkliche Abweichung stattfindet. Zu den folgenden Analysen wurde eine Gerste von der Küste von Essex und eine andere von derjenigen Cardiganshire's in Süd-Wales verwandt.

1) Gerste von der Küste von Essex (Sand und Kohle = 23,28; Eisenoxyd = 2,44); 2) Gerstenstroh von derselben Ernte in Essex (Sand und Kohle = 8,59; Eisenoxyd = 4,26).

	1.	2.
Kieselerde	34,0	48,9
Phosphorsäure	29,0	4,9
Schwefelsäure	2,4	0,8
Kohlensäure	0,0	0,0
Chlornatrium	0,0	11,2
Natron	1,3	0,7
Kali	21,1	21,6
Magnesia	7,2	5,7
Kalk	4,5	6,1
	100,2	99,9
Aschenprocente	1,9	4,9.

Das Stroh der an der Küste von Wales gewachsenen Gerste wurde nicht untersucht, aber in der Asche der Körner wurden in 100 Theilen 9,64 Kali, 1,32 Chlornatrium und nur 0,84 Natron gefunden, wobei die geringere Menge von Kali durch die grössere Quantität zufälliger Substanzen, die in dem nach der Verbrennung hinterlassenen Residuum gegenwärtig waren, erklärt wird. Die geringere Natronmenge jedoch in beiden Fällen, wo die Substanz aus der Nähe des Meeres herstammte, scheint gegen die allgemeine Gültigkeit der von Will aufgestellten Behauptung zu sprechen, welche er aus der Vergleichung seiner Analyse der im Innern Deutschlands gewachsenen Gerste mit derjenigen der aus den Niederlanden herstammenden Frucht ableitete.

Kartoffel.

1) Gewöhnliche Ernte (*standard crop*), gewachsen an kürzlich gedüngten Stelle in der Nähe des Versuchsfeldes; es eine gute mehlige Art (Sand und Kohle = 5,93; Eisen = 6,85). 2) Permanente Ernte (Sand und Kohle = 14 Eisenoxyd = 3,30). 3) Wechselnde Ernte (Sand und K = 2,16; Eisenoxyd = 5,15).

	1.	2.	3.
Kieselerde	6,67	1,95	7,15
Phosphorsäure	11,15	13,30	16,20
Schwefelsäure	6,00	4,66	2,37
Kohlensäure	6,70	13,30	11,90
Chlornatrium	2,30	3,43	1,95
Chlorkalium	7,60	0,00	0,00
Natron	0,00	0,00	0,84
Kali	43,80	46,60	50,00
Magnesia	12,65	8,70	6,85
Kalk	3,10	4,54	2,70
Aschenprocente	0,76	1,27	1,08.

Turnips.

1) Gewöhnliche Ernte aus der Nähe von Oxford (Sand Kohle = 5,28; Eisenoxyd = 11,91). 2) Wechselnde E (Sand und Kohle = 4,01; Eisenoxyd = 3,81). 3) Perman Ernte (Sand und Kohle = 3,92; Eisenoxyd = 2,80).

	1.	2.	3.
Kieselerde	4,5	3,60	2,87
Phosphorsäure	14,9	11,80	13,70
Schwefelsäure	8,5	10,30	11,80
Kohlensäure	8,3	9,40	10,40
Chlornatrium	5,7	0,00	1,83
Chlorkalium	0,0	5,90	0,00
Natron	3,1	0,00	0,00
Kali	37,4	42,00	42,40
Magnesia	3,8	5,60	4,10
Kalk	13,6	11,30	12,81.

Kali	37,40	45,74	42,40
Natron	6,16	0,00	1,14
Alkalien*)	43,56	45,74	43,54

Aschenprocente 0,318.

Hanf.

1) Gewöhnliche Ernte (Kohle und Sand = 7,48; Eisenoxyd = 2,78). 2) Wechselnde Ernte (Sand und Kohle = 8,30; Eisenoxyd = 3,78). 3) Permanente Ernte (Sand und Kohle = 10,40; Eisenoxyd = 3,94).

	1.	2.	3.
Kieselerde	6,13	9,95	10,00
Phosphorsäure	6,00	6,50	5,35
Schwefelsäure	2,00	0,83	1,20
Kohlensäure	21,79	23,00	23,50
Chlornatrium	1,89	0,72	0,47
Natron	1,08	0,16	0,07
Kali	15,08	8,55	8,62
Magnesia	8,43	5,95	2,62
Kalk	37,40	44,60	47,60
	99,80	100,26	100,00
Aschenprocente	6,10	7,01	6,00.

Flachs.

1) Gewöhnliche Ernte (Sand und Kohle = 12,02; Eisenoxyd = 3,42). 2) Wechselnde Ernte (Sand und Kohle = 13,15, Eisenoxyd = 5,41). 3) Permanente Ernte (Sand und Kohle = 7,05; Eisenoxyd = 8,01).

	1.	2.	3.
Kieselerde	2,16	2,3	7,3
Phosphorsäure	8,40	8,5	7,3
Latus	10,56	10,8	14,6

*) Der Gehalt der Chloralkalien an Kali und Natron berechnet und zu der Hauptmenge hinzuaddirt.

	1.	2.	3.
	10,56	10,8	14,6
Schwefelsäure	6,20	5,3	3,7
Kohlensäure	19,10	21,9	14,4
Chlornatrium	2,93	2,0	1,4
Chlorkalium	7,35	0,0	0,0
Natron	0,00	1,3	6,9
Kali	26,50	25,8	13,0
Magnesia	4,76	5,9	5,5
Kalk	22,30	27,0	40,0
	99,70	100,0	99,5.

Bohnen.

1) Gewöhnliche Ernte (Sand und Kohle = 12,00; Eisenoxyd = 2,33). 2) Wechselnde Ernte (Sand und Kohle = 8,24; Eisenoxyd = 3,77). 3) Permanente Ernte (Sand und Kohle = 6,13; Eisenoxyd = 4,24).

	1.	2.	3.
Kieselerde	2,90	4,48	4,50
Phosphorsäure	9,25	4,32	3,68
Schwefelsäure	3,50	2,80	2,19
Kohlensäure	20,30	20,85	22,20
Chlornatrium	3,17	1,38	1,12
Chlorkalium	1,08	0,00	0,00
Natron	0,00	0,24	7,80
Kali	36,10	23,20	14,20
Magnesia	3,20	4,28	4,06
Kalk	20,30	38,20	40,00
	100,00	99,75	99,75.

Daubeny berechnet ferner aus den Resultaten der angeführten Analysen und den Mengenverhältnissen der unter den verschiedenen Umständen gewonnenen Ernten die Quantitäten an unorganischen Bestandtheilen, welche dadurch dem Boden entzogen worden sind. Die Gesammtmenge ist in der folgenden Tabelle angegeben:

Name der Frucht.		Anzahl der Cultur-jahre.	Gewicht der ganzen permanenten(1)oder wechselnden (2) Ernte während aller Jahre.	Menge der gesammten unorganischen Substanz, nach der des letzten Jahres berechnet.
Gerste	1	10	289,65 Lbs.	18,95 Lbs. *)
	2	10	421 „	20,135 „
Kartoffel	1	9	620,8 „	6,00 „
	2	9	802 „	6,6 „
Turnips	1	10	1008 „	2,62 „
	2	10	1765 „	4,58 „
Hanf	1	9	271,25 „	14,00 „
	2	9	360 „	22,17 „
Flachs	1	10	126 „	7,14 „
	2	10	227 „	14,8 „
Bohnen	1	10	247 „	9,7 „
	2	10	336 „	16,85 „

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die numerischen Verhältnisse zwischen den permanenten und wechselnden Ernten, hinsichtlich der ganzen Ernte, der ganzen in derselben enthaltenen unorganischen Substanz und der in einer jeden enthaltenen Menge an Phosphorsäure und Alkalien.

	Totalmenge der Ernte.		Unorgan. Substanz.		Phosphorsäure.		Alkalien.	
	Permanent.	Wechselnd.	Permanent.	Wechselnd	Permanent.	Wechselnd.	Permanent.	Wechselnd.
Gerste	69,0	100,0	96,5	100,0	77,0	100,0	77,0	100,0
Kartoffel	77,5	100,0	91,0	100,0	75,0	100,0	85,0	100,0
Turnips	57,0	100,0	—	—	77,0	100,0	58,0	100,0
Hanf	75,0	100,0	63,5	100,0	46,8	100,0	55,0	100,0
Flachs	55,5	100,0	48,0	100,0	41,6	100,0	35,0	100,0
Bohnen	73,0	100,0	58,0	100,0	50,0	100,0	36,0	100,0

*) Nach Abzug von Sand, Kohle und Eisenoxyd.

Man sieht, dass die Resultate in den beiden ersten Beispielen zu Schlussfolgerungen zu führen scheinen, welche denen entgegengesetzt sind, die aus den drei letzten hervorgehen, um so mehr, da, während bei der Gerste und den Kartoffeln die Differenz zwischen der Menge der unorganischen Substanzen in den zwei Fällen weit geringer ist als die, welche zwischen der permanenten und der wechselnden Ernte statthat, bei dem Hanf, Flachs und den Bohnen das Verhalten umgekehrt ist. Wenn wir die Phosphorsäure betrachten, so findet man auch, dass sie bei der Gerste und dem Turnips in der permanenten Ernte in einem höhern Verhältniss zu den andern Bestandtheilen steht als in der wechselnden Ernte, während sie bei dem Hanf, Flachs und den Bohnen in einer weit geringeren Menge zugegen ist. Eine ähnliche Bemerkung lässt sich auch hinsichtlich der Alkalien machen, so dass, wie es scheint, aus diesen Prämissen kein allgemein gültiger Schluss sich ableiten lässt. Es scheint jedoch, dass die Existenz einer grössern relativen Menge an Phosphorsäure in den permanenten als in den wechselnden Ernten der Gerste und des Turnips mehr zu Gunsten einer gewissen Abhängigkeit der Erzeugung an organischer Substanz spricht, als es das entgegengesetzte Resultat in den drei andern Fällen für das Gegentheil thut.

Wenn die Verminderung der Ernte in diesen Beispielen von einem Mangel an gewissen unorganischen Substanzen herrührte, wie z. B. von den phosphorsauren Verbindungen oder den Alkalien, so hätte man auch erwarten müssen, eine entsprechende Reduction der letztern in den Aschen einer Ernte zu finden, wobei eine Abnahme der Quantität sich zeigte; während auf der andern Seite, wenn man vermuthet, dass der Mangel an organischer Substanz die Entwickelung einzelner besonderer Theile, z. B. der Samen, behindert habe, dieses auf den Charakter der erhaltenen Asche müsste Einfluss gehabt haben und also eine geringere Menge erhalten worden sein, ohne dass in dem Boden für die in demselben wachsenden Pflanzen irgend ein wirklicher Mangel stattfinde.

Diese Ansicht schien eine Untersuchung der unorganischen Bestandtheile des gewöhnlichen Klebers und der Stärke zu bestätigen. Der erstere (aus Weizen dargestellt) enthielt in 1000 Th. ungefähr 3 Th. unorganischer Substanzen, und die letztern 33 Proc.

Phosphorsäure, verbunden mit Kalk und einer Spur von Magnesia, aber keinen kohlensauren Kalk. Die letztere (aus Kartoffeln dargestellt) enthielt ungefähr 0,343 Proc. unorganische Substanzen, von welchen nur 4,77 Proc. Phosphorsäure waren, während 82,48 aus kohlensaurem Kalke bestanden.

In dem Weizen also würde, wenn irgend ein Umstand die Bildung des Klebers hinderte, sich auch zugleich die Menge der in der Asche dieser Pflanze anwesenden Phosphorsäure vermindern, selbst wenn auch der Boden einen Ueberfluss an diesem Bestandtheile enthielte; und da die Bildung des Klebers durch die Gegenwart von Dünger, der reich ist an ammoniakalischen Salzen, befördert wird*), so könnte es sich leicht ereignen, dass diese Substanz in geringer Quantität vorhanden wäre, wo ein solcher Dünger zu sparsam angewendet wird.

Auf ähnliche Weise könnte man vermuthen, dass eine Schwankung in den Bestandtheilen der Gerste und anderer Früchte herrühren möchte nicht allein von einem grösseren oder geringeren Vorrathe an unorganischen Substanzen in dem Boden, wie diess Liebig uns so klar bewiesen hat, sondern gleichfalls von einer reichlicheren Anwendung der Zersetzungsproducte organischer Substanzen, welche die Entwickelung besonderer Organe, oder gewisser der nächsten Bestandtheile dieser letztern begünstigen.

3. *Abtheilung. Ueber die chemische Znsammensetzung des Bodens, in welchem die Ernten gewachsen waren, und über das Verhältniss seiner Bestandtheile, welche der Vegetation förderlich zu sein scheinen.*

Die Untersuchungen verschiedener Bodenarten führten zu den folgenden Resultaten: 1) Ein dem Versuchsfelde nahe gelegener, in seiner Beschaffenheit ihm sehr ähnlicher und vor Kurzem gedüngter Boden. 2) Erde des permanenten Gerstenbodens, nach Verlauf von 10 Jahren; 3) Boden, worauf 9 Jahre lang Kartoffeln cultivirt worden waren. 4) Permanenter Turnipsboden. 5) Ein Boden, welcher 10 verschiedene Ernten getragen hatte, ohne gedüngt zu sein.

*) Vgl. Hermbstädt's Versuche und Davy's Vorlesungen über Agriculturchemie.

	1.	2.	3.	4.	5.
Steine und Kiesel	315,000	267,000			
grober Sand	322,000	328,000			
feiner Sand und Thon	149,000	165,000			
organische Substanz	37,600	30,400	21,400	44,8*)	31,000
Kieselerde, lösliche	34,400	44,000			
Kalk	50,500	58,000			
Eisenoxyd	35,500	41,800			
Thonerde, lösliche	12,800	10,100			
Kohlensäure	38,400	50,500			
Schwefelsäure	0,660	0,665			
Chlor	Spur	Spur			
Magnesia	0,167	0,344	0,332		
Kali	0,930	1,180	0,640	0,186	0,790
Natron	0,428	0,117	0,109	0,300	0,470
phosphorsaurer Kalk	0,265	0,322	0,346	0,656	0,133
	997,650	997,428.			

Das Gewicht eines Cubikfusses von dem Boden des Versuchsfeldes wurde zu 82 Pfd. (Lbs.) gefunden, woraus sich ergiebt, dass eine Fläche von 100 Quadratfuss und von einer Tiefe von 3 Fuss (welches weniger ist als die mittlere Tiefe des Bodens im Garten) 24,600 Pfd. enthalten würde, worin also der Gehalt an Phosphorsäure bis zu 3,5 Pfd. beträgt. Es ist nun berechnet worden, dass die Menge der Phosphorsäure, welche in 10 Jahren dem Boden entzogen wurde, nicht über 1,84 Pfd. beträgt, so dass der permanente Gerstenboden, welcher gegenwärtig 0,8 (nach Abzug der Steine und des groben Sandes) phosphorsauren Kalk oder 0,4 Phosphorsäure enthält, vor dem Versuche nicht mehr als 1,26 der phosphorsauren Verbindung, oder 0,63 Phosphorsäure in 1000 Gran wird enthalten haben. Hinsichtlich der Alkalien findet man nach einer ähnlichen Berechnung, dass der Boden des Gartens auf 100 Quadratfuss 6,9 Pfd. Kali und 2,9 Pfd. Natron enthält; und da jede permanente Gerstenernte dem Boden im Durchschnitt nicht mehr als 0,436 Kali und 0,064 Natron (oder

*) Also sehen wir, dass eine Reihe von 10 auf einander folgenden Turnipsernten mehr organische Substanz in den Boden hineingebracht, als ihm entzogen haben. Vgl. Boussingault's Landwirthschaft, Cap. VII über die Wechselwirthschaft.

1,18 Chlornatrium) entzieht, so würde also an Kali ein hinlänglicher Vorrath für 15 Ernten und an Natron für 45 Ernten sein. Man kann also hier mit Recht vermuthen, dass die Verminderung der Ernte nicht einem Mangel, weder an Alkali noch an Phosphorsäure in dem Boden wird zugeschrieben werden können.

Wenn man jedoch die Menge der Bestandtheile untersucht, welche zu einer bestimmten Zeit in dem Zustande sich befinden, wie sie von den Spongiolen der Wurzeln aufgenommen werden können, so bemerkt man ein sehr verschiedenes Verhalten. Es wurden je 5 Pfd. gesiebter Erde genommen und mit einer bestimmten Quantität destillirten und mit Kohlensäure gesättigten Wassers ausgezogen, und die von diesem Wasser aufgelösten Substanzen der Analyse unterworfen.

Boden, mit Wasser behandelt.	Menge des zugefügten Wassers.	Menge d. erhalt. schwefels. Alkali's.	Natur d. Alkali's.	Menge an schwefels. Alkali auf 1 Quart Wasser.	Menge an schwefels. Alkali auf 1 Pfd. d. Bodens.	M. d. schwefels. Alkali's auf 100 □F. (24,600 Pfd.) d. Bodens.	Menge d. aufgelösten erdigen Phosphats.	Menge d. erdigen Phosphats auf 1 Quart Wasser.	Menge d. erdigen Phosphats auf 1 Pfd. d. Bodens.	Menge d. erdigen Phosphats auf 100 □F. d. Bodens (24,600 Pfd.)
	Quart.	Grm.		Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Von d. angrenzenden Garten 1. Probe	2	5,2	Kali	2,6	—	—	0,7	0,35	—	—
” ” ” 2. ”	2	7,8	Kali	3,9	—	—	0,7	0,35	—	—
” ” ” 3. ”	1	3,4	Kali	1,7	—	—	0,05	0,05	0,29	7134
” ” ” 4. ”	1	2,6	Kali	1,3	3,4	83640	—	—	—	—
Von d. permanenten Gerstenboden	2	0,6	Natron	0,30	0,12	2950	0,30	0,15	0,06	1470
” ” Kartoffelboden	2	0,7	Natron	0,35	0,07	1700	0,25	0,125	0,05	1200
” ” Hanfboden	2	0,6	Natron	0,30	0,12	2950	Kaum bestimmbar			1470
” ” Flachsboden	2	0,5	Natron	0,25	0,10	2450	Kaum bestimmbar			2940
” ” Turnipsboden	2	0,6	meist N.	0,30	0,12	2950	0,30	0,15	0,06	3180
” ” Bohnenboden	2	0,5	Natron	0,25	0,10	2450	0,60	0,30	0,12	4940
Von dem wechselnden Gerstenboden	2	0,7	m. N.	0,37	0,07	1700	0,065	0,0325	0,013	3420
” ” Kartoffelboden	2	1,0	m. N.	0,50	0,20	4900	0,100	0,050	0,020	4900
” ” Hanfboden	2	1,0	m. N.	0,50	0,20	4900	Kaum bestimmbar			—
” ” Flachsboden	2	0,3	m. N.	0,15	0,06	1470	0,7	0,35	0,14	3420
” ” Turnipsboden	2	3,6	Kali	1,8	0,72	17700	0,9	0,45	0,18	4410
” ” Bohnenboden	2	1,0	Natron	0,50	0,20	4900	0,30	0,15	0,06	1470

Man sieht also, dass, während die ganze Menge des Phosphats auf 100 Quadratfuss des Gartenbodens 43911 Gran oder über 6 Pfd., und die des Alkali's (Kali und Natron zusammengenommen) 233,700 Gran oder über 33 Pfd. beträgt, aus derselben Quantität des Bodens durch Wasser nur 7134 Gran Phosphat und eine Quantität Alkali, welche hinreichend ist, um 83,640 Gran Sulphat zu bilden, ausgezogen werden kann. Es ergiebt sich ferner, dass in den Bodenarten, von welchen 10 Jahre lang entweder immer dieselbe oder nach einander verschiedene Ernten genommen worden sind, während der wirkliche Gehalt an Phosphat und Alkali eben so gross war als in den übrigen Theilen des Gartens, die durch Wasser ausziehbaren Mengen gewöhnlich geringer waren; und obgleich man nicht annehmen kann, dass das, was durch zwei Quart Wasser ausgezogen wurde, die ganze Menge der Substanzen ausmacht, welche zu dieser Zeit zur Entwickelung der Vegetation beitragen konnte, so scheint es doch wahrscheinlich, dass die Leichtigkeit, mit welcher die obigen Bestandtheile den Pflanzen dargeboten und von ihnen aufgenommen wurden, in einiger Beziehung stehen wird zu den Quantitäten, welche durch dieselbe Menge Wasser aus den verschiedenen Bodenarten aufgenommen wurden. Da also die Menge der Phosphate und Alkalien, welche von zwei Quart Wasser ausgezogen wurde, in diesen Fällen bedeutend geringer ausfällt als die Mengen dieser Substanzen, die zu einer mittleren Gerstenernte erforderlich sind, wenn diese Frucht 10 Jahre nach einander in demselben Boden gebaut worden ist, so kann man hieraus recht gut schliessen, dass die Abnahme der Ernte zum Theil von einem weniger zur Aufnahme günstigen Zustande herrühren mag, als diess in einem vor Kurzem aufgebrochenen oder neu gedüngten Boden der Fall gewesen sein würde, in welchem, wenn auch die absolute Menge der Nahrungsstoffe nicht sehr verschieden ist, das Verhältniss der in einem Zustande befindlichen Substanzen, in welchem sie direct von den Pflanzen aufgenommen werden können, weit grösser sein wird.

Diese Hypothese scheint jedoch nur zum Theil eine Erklärung des vorliegenden Problems darzubieten; denn es finden sich in dieser Abhandlung wiederholt Beispiele aufgeführt von zwei Bodenarten, die in der Beschaffenheit ihrer Bestandtheile sowohl als in der Löslichkeit keine deutliche Verschiedenheit zeigen und

auch in anderer Hinsicht sich gleich verhalten, aber nichtsdestoweniger in der Quantität und Qualität ihrer Erzeugnisse sehr wesentlich abweichen, je nachdem die Ernte eine permanente oder eine wechselnde war, so dass die Ernte in diesen Beispielen verschiedene Mengen von Phosphaten und Alkalien aus zwei Bodenarten gezogen hat, welche beide fähig waren, sie gleich leicht und in gleicher Menge mit diesen Substanzen zu versehen. Dieser Umstand könnte zu Gunsten der Ansicht zu sprechen scheinen, dass die Menge und Beschaffenheit der in dem Boden anwesenden organischen Substanz einigen Einfluss ausüben möchte auf die Entwickelung der Ernte.

Ueberhaupt muss man, wie es scheint, annehmen, auf der einen Seite, dass die Menge der unorganischen, in einen löslichen Zustand versetzten Substanz, unter sonst gleichen Umständen, im Verhältniss zu der Lebhaftigkeit, mit welcher die Vegetationsprocesse vorwärts schreiten, auch beträchtlicher sein werde, um so mehr, da durch die Operationen, welche durch die Vitalität der Pflanze bedingt sind, das Eindringen von Luft und Wasser in den Boden erleichtert wird, wodurch eine neue Portion der angeführten Substanzen in einen leichter löslichen Zustand gebracht werden möchte — indem nämlich die Erdklumpen durch die Fibern der Wurzeln, welche in sie hineindringen, zerkleinert werden — indem ferner das kohlensäurehaltige, von den äussersten Enden der Wurzeln ausgeschwitzte Wasser seine lösende Kraft auf die in dem Boden enthaltenen Bestandtheile ausüben mag — und indem eine Aufnahme des sie umgebenden Wassers durch die Pflanzen selbst stattfindet, welche eine allgemeine Bewegung und Circulation in der in allen Theilen des benachbarten Bodens vorhandenen Feuchtigkeit verursachen würde. Auf der andern Seite möchte es scheinen, dass ein reicher Vorrath dieser nothwendigen Substanzen, welche für ihre Zwecke schon vorbereitet sind, gleichfalls die Entwickelung der Pflanzentheile unmittelbar begünstigen könnte und also verursachen möchte, dass durch die kräftigere Wirkung, welche in den absondernden Organen selbst ausgeübt wird, eine grössere Menge solcher Substanzen der Erde entzogen würde. Diese Wirkungen sind so mit einander verbunden, dass es schwierig zu sagen ist, welche von ihnen als das erste Glied in der Reihe anzusehen ist.

Die einzigen Schlüsse, welche aus den in dieser Abhandlung

mitgetheilten Thatsachen abgeleitet werden können, sind die folgenden:

1) Dass es sehr wohl mit dem allgemeinen Charakter der Thatsachen und Beobachtungen übereinstimmt, mit Boussingault anzunehmen, dass die Verminderung der Ernte ihren Grund hat sowohl in einem Mangel an organischer, zur Pflanzenernährung geeigneter Substanz, als auch in einem Mangel an unorganischen Bestandtheilen der Gewächse; jedoch nicht so, dass die organische Substanz, als solche, in die Zusammensetzung der Pflanze eingehe, sondern dass sie in Folge ihrer Zersetzung jene mit einem reichlicheren Vorrathe von Kohlensäure und Ammoniak versorgt, welcher Vorrath die Entwickelung der Pflanzentheile beschleunigt und auf diese Art zugleich die Pflanze befähigt, mehr unorganische Substanz dem Boden zu entziehen, und den Boden in den Stand setzt, sie reichlicher mit den Bestandtheilen, welche sie nöthig hat, zu versehen. Daher schreibt sich vielleicht zum Theil das Vortheilhafte der Abwechselung mit Leguminosen und andern Brachpflanzen, indem diese eine grössere Menge organischer Substanz erzeugen als die Cerealien und also durch das, was sie hinterlassen, zur Bereicherung des Bodens beitragen.

2) Dass durchaus nicht folgt, wenn ein Boden durch Düngen verbessert wird, auch wenn dieser Dünger, wie es bei den Knochen, dem Guano u. s. w. der Fall ist, seine Wirksamkeit den Phosphaten, die er enthält, verdankt, dass der Boden deshalb arm an diesem Bestandtheile sei, da es sich ereignen kann, dass er davon im Ueberfluss in einem inniger gebundenen (schlafenden, *dormant*), und nicht in einem unmittelbar assimilirbaren Zustande enthält. In diesem letztern Falle stehen dem Landmanne drei Wege zur Verbesserung seines Bodens offen: 1) er fügt eine hinlängliche Quantität derselben Substanzen seinem Boden zu, und zwar in einem Zustande, in welchem sie ohne Zersetzung von den Pflanzen absorbirt werden können; 2) er lässt das Feld brach liegen, wodurch die Verbindungen sich weiter zersetzen und eine neue Ansammlung von nützlichen Bestandtheilen stattfindet; 3) er bringt durch die gewöhnlichen Methoden eine solche Zerstörung und Pulverisation des Bodens hervor, dass dadurch der Luft und Feuchtigkeit ein leichteres Durchdringen gestattet wird und folg-

lich der Process der Verwitterung in höherem Grade beschleunigt wird, als es unter den gewöhnlichen Umständen der Fall sein würde.

3) Diese Thatsachen stellen die Wichtigkeit, auf die verschiedenen Düngersubstanzen, seien sie thierischen oder vegetabilischen Ursprungs, Sorgfalt zu verwenden, in ein neues Licht. Solche Substanzen nämlich enthalten die Körper, welche die Natur mit einem so grossen Aufwande von Zeit und einer bedeutenden Anzahl verwickelter Operationen aus dem rohen, in dem Boden enthaltenen Material ausgearbeitet und zuletzt in den Zustand versetzt hat, in welchem sie am löslichsten und deshalb am meisten geeignet sind, von den Organen der Pflanzen assimilirt zu werden.

4) Die oben mitgetheilten Analysen veranlassen uns, vorsichtig zu sein bei der Annahme der Folgerungen, welche Einige aus gewissen, kürzlich veröffentlichten Untersuchungen abgeleitet haben, hinsichtlich der Kraft, welche die Pflanze besitzt, in den Processen der Vegetation ein Alkali oder eine Erde für eine andere zu substituiren. Diese Substitution ist allerdings eine Sache, welche kaum einen Zweifel gestattet, da sie von so eminenten Männern, wie Saussure und Liebig, unterstützt wird, und in der That können auch viele der in dieser Abhandlung mitgetheilten Analysen zur Bestätigung der Wahrheit dieser Behauptung angeführt werden. So finden wir, dass in den drei Ernten derselben Pflanze, die analysirt wurden, während die Menge der Basen zusammengenommen sehr nahe übereinstimmt, die Verhältnisse zwischen denselben oft bedeutend abweichen. Diess bemerkt man besonders bei dem Kalke und der Magnesia, indem der Mangel der einen dieser Erden oft durch einen Ueberschuss der andern ergänzt wird. In gleicher Weise findet man einen Mangel an Kali ersetzt durch die Zunahme der Natronmenge, und dieselbe Bemerkung scheint auch auf die Säuren anwendbar zu sein. Jedoch haben wir bis jetzt noch keine hinreichende Data, um bestimmen zu können, bis zu welcher Ausdehnung die Auswechselung eines gewöhnlichen Bestandtheils gegen einen andern stattfinden kann; ob wirklich dasselbe Organ oder derselbe der Pflanze angehörende nähere Bestandtheil diese Veränderung ihrer Constitution zulassen kann; oder, wenn es der Fall ist, in welchem

Grade die Gegenwart dieses neuen Princips auf die gesunde Entwickelung der Pflanze einen Einfluss ausüben kann. Wenn man auf die Tabelle, welche die relativen Quantitäten der alkalischen Substanzen angiebt, die durch kohlensäurehaltiges Wasser aus den verschiedenen Bodenarten ausgezogen wurden, einen Blick wirft, so wird man sehen, dass in den meisten Fällen die Menge des Natrons über die des Kali's vorherrscht, und dennoch wurde das letztere Alkali hauptsächlich in den Aschen der Pflanzen gefunden, welches mithin beweist, dass das Kali für die Organisation der Pflanzen von grösserer Bedeutung ist als das Natron. Ferner ist es bemerkenswerth, dass, während in einigen Bodenarten Natron im kohlensauren Zustande zu existiren scheint (da die Menge des Chlors so gering war, dass nur eine geringe Spur desselben nachgewiesen werden konnte), in vielen Pflanzenaschen nur so viel Natron aufgefunden wurde, als hinreichte, um mit dem vorhandenen Chlor Chlornatrium zu bilden. Es scheint hieraus zu folgen, dass das Kochsalz, welches auf das Ackerland einen wohlthätigen Einfluss ausübt, nicht durch das Alkali, welches es den Pflanzen darbietet, sondern auf andere Weise die Vegetation befördert, und dass es, wenigstens bei den Landpflanzen, noch fraglich ist, ob die Pflanzen die Fähigkeit haben, das Chlornatrium zu zersetzen und dessen Chlor abzuscheiden.

Endlich mögen die in dieser Abhandlung enthaltenen Analysen beitragen, zu zeigen, wie viel noch zu thun übrig bleibt, bevor wir uns schmeicheln dürfen, eine sichere Kenntniss von der normalen Constitution der Pflanzen erlangt zu haben und von den Veränderungen, welchen dieselbe unter natürlichen Umständen unterworfen ist.

XV.
Ueber die chemischen Verhältnisse des Rutheniums, verglichen mit denen des Iridiums.

Von
Dr. ***C. Claus.***

(*Bullet. de St. Pétersbourg.*)

In einer in russischer Sprache verfassten Schrift habe ich meine bisherigen, bei der Untersuchung des Platinrückstandes gemachten Erfahrungen zusammengestellt. Später gedenke ich, eine mit Zusätzen vermehrte deutsche Uebersetzung dieser Abhandlung herauszugeben. Da aber diese Arbeit bis auf unbestimmte Zeit hinausgeschoben werden muss, so theile ich hier die Resultate meiner neueren Untersuchungen über das Ruthenium summarisch mit, mir vorbehaltend, die Einzelheiten in meine ausführlichen Abhandlung genauer anzugeben.

Das Ruthenium findet sich in den Rückständen sowohl de russischen, als auch des amerikanischen Platinerzes, jedoch i der geringen Menge von 1—1½ %. Es ist ein Bestandtheil de Osmium-Iridiums, in welchem es zugleich mit Platin und Rhodiu vorkommt. Die bisher von mir analysirten Varietäten dieses Mine rals enthielten 5—6 % Ruthenium, 10 % Platin, 1½—2 % Rhodium nebst Spuren von Kupfer, Eisen und Palladium. Auch das vo Hermann aufgestellte Irit enthält bedeutende Antheile vo Ruthenium (3 %), Platin und Rhodium, neben einer vorwaltende Menge von Osmium, Iridium und von Oxyden des Chroms, Iri diums und Eisens. Das Ruthenium kommt nicht in dem in Kö nigswasser löslichen Theile des Platinerzes vor und wurde i den Platinrückständen aufgefunden, weil diese stets Osmium-Iri dium enthalten.

Zur Darstellung des Rutheniums bediene ich mich gegenwärti folgender, sehr leicht ausführbarer Methode, welche ein sehr re nes Metall liefert. Osmium-Iridium wird in einem Mörser vo Gusseisen zu einem möglichst feinen Pulver zerrieben, hiera werden die von dem Mörser abgeriebenen Eisentheile mit Sal

säure ausgezogen, und dann, mit Kochsalz gemischt, in einer Porcellanröhre, beim Rothglühen mit feuchtem Chlorgase behandelt. Die zum Theil aufgeschlossene Masse zieht man mit kaltem destillirtem Wasser aus, setzt zur concentrirten, rothbraunen, fast undurchsichtigen Lösung einige Tropfen Ammoniak hinzu und erwärmt in einer Porcellanschale. Hierbei fällt ein voluminöses, schwarzbraunes Präcipitat heraus, bestehend aus Ruthenium und Osmiumoxyd. Dieses wird nach dem Auswaschen mit einer hinreichenden Menge Salpetersäure in einer Retorte bis zur Trockene abdestillirt, wodurch das Osmiumoxyd als Säure entweicht. Das in der Retorte zurückgebliebene Rutheniumoxyd wird hierauf mit Salpeter und kieselfreiem Aetzkali in einem Tiegel von reinem Silber eine Stunde hindurch möglichst stark geglüht, darauf die erkaltete Masse mit destillirtem Wasser ausgezogen, die Lösung in einer verschlossenen Flasche zum Abklären stehn gelassen, die pomeranzengelbe Lösung von dem Bodensatze mit einem Heber abgezogen und endlich mit Salpetersäure*) neutralisirt. Es setzt sich hierbei ein sammetschwarzes, voluminöses Rutheniumoxyd ab, welches, gut ausgesüsst und getrocknet, in einem Strome von Wasserstoffgas in der Glühhitze reducirt wird. Nur durch Reduction dieses Oxyds erhält man das Ruthenium in metallisch glänzendem Zustande.

Diese Methode der Trennung des Rutheniums von den übrigen Platinmetallen, mit Ausnahme des Osmiums, gründet sich auf das Verhalten des Rutheniumsesquichlorürs, bestehend darin, dass die wässrige Lösung desselben beim Erhitzen in Rutheniumsesquioxydul und freie Salzsäure zerfällt. Das Osmium-Iridium muss, um es vollkommen aufzuschliessen, zu wiederholten Malen mit Chlor behandelt werden.

Das Ruthenium, auf diese Weise dargestellt, ist vollkommen rein, besteht aus metallglänzenden, grauweissen, eckigen, kleinen Stücken, welche porös und dem Iridium sehr ähnlich sind. Das

---

*) Fällt man die Lösung des rutheniumsauren Kali's mit Schwefelsäure, so gewinnt man bei der Reduction des Oxyds stets ein schwefelhaltiges Metall, weil das gefällte Oxyd immer etwas von der Säure aufnimmt, mit welcher das rutheniumsaure Kali zersetzt wurde. Dieser geringe Antheil von Schwefel lässt sich beim Glühen mit Wasserstoffgas schwierig entfernen, doch sehr leicht, wenn man das Metall an der Luft stark glüht, wobei es in Oxyd übergeht und der Schwefel als Schwefelsäure entweicht.

specifische Gewicht dieses porösen Rutheniums ist gering, nämlich 8,6 bei 16° C.; höchst wahrscheinlich aber steht es an Schwere dem Iridium nur wenig nach, denn auf ähnliche Weise aus dem Iridiumoxyde $Ir\ O_2$ dargestelltes, poröses Iridium zeigte ein specifisches Gewicht von 9,8. Es ist sehr spröde und lässt sich sehr leicht zu einem feinen schwarzgrauen Pulver zerreiben, schwer schmelzbar, da es in der Flamme des Knallgebläses nur schwach zusammensintert. Seine Löslichkeit in Säuren ist eben so gering als die des Iridiums und Rhodiums; denn behandelt man es mit Königswasser, so löst sich nur ein sehr geringer Antheil davon auf. Nächst dem Osmium hat das Ruthenium unter allen Platinmetallen die grösste Neigung, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden, denn es oxydirt sich sehr leicht beim Glühen an der Luft und vor der oxydirenden Flamme des Löthrohres zu einem blauschwarzen Oxyde. Beim Glühen mit Kali oder Salpeter oxydirt es sich höher und geht in Rutheniumsäure über.

Oxyde des Rutheniums.

Die Verhältnisse der Oxydationsstufen des Rutheniums sind denen des Iridiums ganz gleich. Es giebt deren 4, nämlich:

1) *Das Rutheniumoxydul*, $Ru\ O$, wird erhalten, wenn man ein Aequivalent Rutheniumchlorür $Ru\ Cl_2$, mit etwas mehr als einem Aequivalente kohlensauren Natrons innigst gemischt, in einer Atmosphäre von Kohlensäure stark glüht und die geglühte Masse mit Wasser auswäscht. Das Alkali löst eine geringe Menge des Oxyduls mit blaugrüner Farbe und lässt das Oxydul als schwarzgraues Pulver zurück. Es ist wasserleer, enthält kein Alkali und löst sich nicht in Säuren.

2) *Das Sesquioxydul*, $Ru_2\ O_3$.

a) *Wasserleeres.* Bildet sich beim anhaltenden Glühen des feinzerriebenen Metalles. In sehr kurzer Zeit absorbirt es $18\frac{0}{0}$ Sauerstoff, hierauf schreitet die Oxydation sehr langsam weiter, bis es nach ein paar Stunden nahe an $24\frac{0}{0}$ absorbirt hat. Das Sesquioxydul hat eine blauschwarze Farbe und ist unlöslich in Säuren. Bei sehr anhaltendem Weiterglühen nimmt es sehr wenig an Gewicht zu, was andeutet, dass es auf diese Weise noch höher oxydirt werden kann.

b) *Das Hydrat*, Ru_2O_3, + Aq_3, fällt als ein schwarzbraunes Präcipitat nieder, wenn man die Lösung des Rutheniumsesquichlorürs mit reinen oder kohlensauren Alkalien behandelt. Es enthält, selbst nach dem sorgfältigsten Auswaschen, stets 3—4 $\frac{0}{0}$ Alkali, löst sich leicht mit pomeranzengelber Farbe in Säuren und zeigt beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Kohlensäure ein plötzliches, starkes Erglühen, wobei es wasserleer und unlöslich wird. Das Hydrat löst sich nicht in einem Ueberschusse von Alkalien.

3) *Das Oxyd*, $Ru\,O_2$.

a) *Wasserleeres* gewinnt man beim anhaltenden Glühen des durch Schwefelhydrogen dargestellten Sulphuretes. Es hat eine schwarzgraue, in's Grünliche spielende Farbe und ist unlöslich in Säuren. Es besteht in 100 Th. aus 76,5 Ru und 23,5 O.

b) *Hydrat.* Bildet sich in geringer Menge, wenn die Lösung des Chlorids $Ru\,Cl_4$ mit wenig Alkali erhitzt wird. Es fällt als gelbbraunes, gelatinöses Präcipitat heraus, hat grosse Aehnlichkeit mit einem unreinen Rhodiumoxyde, löst sich mit gelber Farbe in Säuren und giebt bei der Concentration eine rosenrothe Lösung. Es enthält sehr viel Alkali und scheint sich auf nassem Wege sehr leicht in einem Ueberschusse von Alkalien zu lösen. Dieses Oxyd ist jedoch noch nicht analysirt worden.

Die obigen Oxyde werden in der Glühhitze nicht zu Metall reducirt. Mit Hydrogen bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, reducirt sich das Oxydul, das Sesquioxydul jedoch nur beim Erhitzen.

4) *Rutheniumsäure*, $Ru\,O_3$. Diese Oxydationsstufe ist im isolirten Zustande noch nicht bekannt. Sie findet sich als basisch-rutheniumsaures Kali in der Lösung des mit Kali und Salpeter oder chlorsaurem Kali geglühten Metalles. Die Analyse dieser Verbindung hat Resultate gegeben, welche obiger Formel vollkommen entsprechen. Das rutheniumsaure Kali konnte bisher noch nicht krystallinisch dargestellt werden, weil die Lösung desselben sich ungemein leicht zersetzt und in Sauerstoff und ein schwarzes Oxyd zerfällt. Die Lösung des rutheniumsauren Kali's hat eine prächtig orangengelbe Farbe, ist vollkommen neutral, wenn man bei der Darstellung nicht zu viel Kali und Salpeter genommen hat; ihr Geschmack ist stark zusammenziehend, wie Gerbsäure,

und sie färbt die Haut sogleich schwarz, durch Ablagerung des aus der Säure reducirten Oxyds. Säuren fällen daraus ein schwarzes Oxyd, welches der Analyse nach die Zusammensetzung $Ru\ O_2$ zu haben scheint. Da jedoch dieses Oxyd stets einen geringen Antheil der Säure enthält, durch Hülfe deren es gefällt wurde, so wird die Analyse sehr schwierig und unsicher. Gegenwärtig wird es mir sehr wahrscheinlich, dass dieses Oxyd nichts Anderes als Sesquioxydul ist.

Chloride des Rutheniums.

Mit dem Chlor verbindet sich das Ruthenium in drei verschiedenen Verhältnissen.

1) *Rutheniumchlorür*, $Ru\ Cl_2$.

a) *Unlösliches* bildet sich, wenn man pulverförmiges Ruthenium in einer Kugelröhre bei schwacher Glühhitze längere Zeit hindurch mit trockenem Chlorgase behandelt. Hierbei wird mit dem Strome des Gases ein gelbbrauner Dampf von Rutheniumsesquichlorür verflüchtigt, und in der Kugel bleibt das Chlorür als schwarzes krystallinisches Pulver zurück, ohne dass das Metall an Volumen merklich zugenommen hat. Mit der Loupe bemerkt man einige stark glänzende Krystalle. Man kann jedoch selten das Metall bei einmaligem Behandeln mit Chlor vollkommen sättigen, sondern man muss das Chlorür fein zerreiben und nochmals mit Chlor behandeln; dann erst erhält man ein Product, welches bei der Analyse eine obiger Formel entsprechende Zusammensetzung zeigt.

Das Chlorür ist vollkommen unlöslich in Säuren, selbst Königswasser greift es nicht an, Wasser zieht nur eine Spur gebildeten Sesquichlorürs aus. Auch Alkalien wirken wenig darauf ein. Dampft man darüber eine concentrirte Auflösung von Aetzkali bis zur Trockne ab, zieht das Alkali mit Wasser aus und behandelt den Rückstand mit Salzsäure, so erhält man nur eine geringe Menge gelöst, mit grünlicher Farbe, während das Meiste ungelöst bleibt, selbst wenn man es mit Königswasser behandelt. Die Lösung nimmt beim Erhitzen die Farbe des Sesquichlorürs an.

b) **Lösliches.** Wenn man die Lösung des Rutheniumsesqui-chlorürs längere Zeit mit Schwefelhydrogen behandelt, so fä

in braunes Schwefelmetall heraus, und die Flüssigkeit nimmt die harakteristische schöne blaue Farbe an. Man kann das freie chwefelhydrogen aus dieser Flüssigkeit durch einen Strom atmoshärischer Luft entfernen und hat dann eine Lösung des blauen hlorürs mit freier Salzsäure. Diese Lösung scheint mir die des hlorürs zu sein, obgleich ich für die Richtigkeit dieser Ansicht icht stehen kann. Meine Gründe dafür sind folgende: 1) Die öheren Chloride aller übrigen Platinmetalle werden durch die Virkung des Schwefelhydrogens in niedere Chlorverbindungen bergeführt. 2) Das Sesquichlorür des Rutheniums nimmt beim tarken Erhitzen, unter Entwickelung von Chlor, eine grüne (ein emenge von blauem Chlorür und gelbbraunem Sesquichlorür), tellenweise eine blaue Farbe an. Man kann jedoch durch's Eritzen des Sesquichlorürs kein reines Chlorür darstellen, weil es heilweise in ein basisches Salz zerlegt wird. Durch Analysen ann man nicht auf directem Wege die Zusammensetzung dieser ösung bestimmen, weil sie sich sehr leicht zersetzt und beim Abampfen in Sesquichlorür übergeht; auch bildet sie mit Chlorkaum kein Doppelsalz, das durch Alkohol fällbar wäre. Ich suchte aher auf indirectem Wege mir eine Vorstellung von der Zusamensetzung dieser blauen Verbindung zu verschaffen und fällte as Oxyd durch Aetzkali. Die Zusammensetzung dieses Oxyds ntsprach der Formel $Ru_2 O_3$. Dieses negative Resultat kann edoch nicht als Gegenbeweis wider meine Ansicht dienen, weil ch die Bemerkung gemacht habe, dass die niederen Oxydationstufen mehrerer Platinmetalle, welche auf nassem Wege dargestellt werden, sehr oxyphorische Substanzen sind, welche gleich dem Eisen- und Manganoxydule sich höher oxydiren*).

2) *Rutheniumsesquichlorür*, $Ru_2 Cl_6$. Man erhält es durch Auflösen des aus dem rutheniumsauren Kali gefällten, schwarzen Oxyds in Salzsäure und Abdampfen zur Trockene. Es stellt eine braungelbe, krystallinische, sehr hygroskopische, zerfliessliche Masse dar, welche beim stärkeren Erhitzen dunkelgrün, an einigen Stellen blau wird. Das braune Sesquichlorür

*) Als Belege für die Ansicht, dass die blaue Verbindung das Chlorür könne, mag noch der Umstand angeführt werden, dass auch andere Reonsmittel das Sesquichlorür blau färben, als z. B. Zink und Quecksilyanid.

löst sich unter Rücklassung einer geringen Menge gelbbraunen, basischen Salzes mit schöner pomeranzengelber Farbe in Wasser und Alkohol. Es hat einen rein zusammenziehenden, nicht metallischen Geschmack. Eine der ausgezeichnetsten Eigenschaften dieses Chlorürs ist die, dass seine Lösung beim Erhitzen sich in schwarzbraunes Oxyd und freie Salzsäure zersetzt.

Die Lösung zeigt folgende Reactionen:

a) Alkalien, ätzende und kohlensaure, dreibasisches phosphorsaures Natron fällen bei gewöhnlicher Temperatur schwarzbraunes Rutheniumsesquioxydul-Hydrat, welches in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht gelöst wird. Bei dieser Fällung bleibt jedoch ein Antheil des Oxyds in der Flüssigkeit, — ein Verhalten, das alle Platinmetalle zeigen.

b) Boraxlösung bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung, jedoch entfärbt sich die Flüssigkeit und wird grünlichgelb. Beim Erhitzen fällt Sesquioxydulhydrat heraus.

c) Ameisensaures Natron entfärbt beim Erhitzen die Lösung des Sesquichlorürs, ohne metallisches Ruthenium zu fällen.

d) Kaliumeisencyanür entfärbt anfangs die Lösung, welche nach einiger Zeit grün wird.

e) *Quecksilbercyanid* bewirkt, unter Fällung eines blauschwarzen Niederschlages, eine blaue Färbung.

f) Zink färbt die Lösung lasurblau, hierauf fällt Ruthenium heraus und die Flüssigkeit entfärbt sich.

g) Ammoniumsulphhydrat fällt ein schwarzbraunes Sulphuret, ein geringer Antheil bleibt gelöst mit gelblicher Farbe. Dieser Niederschlag löst sich sehr wenig in einem Ueberschusse des Fällungsmittels.

h) Die concentrirte Lösung des Sesquichlorürs giebt mit Chlorkalium und Chlorammonium krystallinische, in's Violette spielende Niederschläge.

3) *Rutheniumchlorid*, $Ru\ Cl_4$. Diese Verbindung ist noch nicht im isolirten Zustande dargestellt worden; sie findet sich aber in dem Doppelsalze des Kaliumrutheniumchlorids, dessen Darstellung später angeführt wird. Es hat eine rosenrothe Farbe und ist von dem Rhodiumchloride $Ru_2\ Cl_6$ fast nicht zu unterscheiden.

Doppelverbindungen.

1) *Kalium-Rutheniumsesquichlorür.*

$$2\,K\,Cl_2 + Ru_2\,Cl_6.$$

Diese Verbindung ist von mir schon früher beschrieben worden. Aus ihrer Zusammensetzung wurde das Atomgewicht des Rutheniums berechnet, welches dem Atomgewichte des Rhodiums = 651 gleich zu sein scheint. Die Analysen der übrigen Verbindungen des Rutheniums haben diese Annahme vollkommen bestätigt.

Dieses Salz ist im krystallisirten Zustande gänzlich unlöslich in starkem Weingeiste und theilt in dieser Beziehung die Eigenschaften aller Chlorverbindungen anderer Platinmetalle mit Chlorkalium und Chlorammonium; wenn jedoch das Salz noch unkrystallisirt in einer concentrirten Auflösung enthalten ist, so schlägt Weingeist nur einen Theil nieder, während ein anderer gelöst bleibt. Wenn ferner die Lösung dieses Salzes mit einem anderen, in Alkohol löslichen Chloride gemischt und bis zur Trockene abgedampft, dann mit Alkohol digerirt wird, so löst sich um so mehr Rutheniumsalz auf, je grösser die Menge des löslichen Chlorids ist. Diese Eigenschaft besitzen auch die Doppelsalze anderer Platinmetalle, namentlich das in Alkohol völlig unlösliche Natrium-Rhodiumchlorid. Das Kaliumrutheniumsesquichlorür ist fast unlöslich in einer concentrirten Auflösung des Salmiaks, und dieser Lösung habe ich mich bedient, um das Salz von einer Beimengung von Chlorkalium zu befreien, was durch's Auswaschen mit Weingeist sehr schwer gelingt. Das Chlorammonium lässt sich dann leicht mit Weingeist ausziehen. Auch die Doppelsalze des Iridiums, Platins und Palladiums sind fast unlöslich in Salmiaklösung, während die Salze des Rhodiums davon gelöst werden.

2) *Ammonium-Rutheniumsesquichlorür*, $2\,N_2\,H_8\,Cl_2 + Ru_2\,Cl_6$. Wenn die Lösung des schwarzen Oxyds in Salzsäure, mit Chlorammonium gemischt, stark concentrirt wird, so krystallisirt diese Verbindung heraus. Durch's Auswaschen mit Weingeist von 70° Alkoholgehalt lässt es sich leicht von einem Ueberschusse des Chlorammoniums befreien. Das Salz ist dem Kalisalze so ähnlich, dass man es dem Ansehen nach davon nicht unterscheiden kann; es krystallisirt in Octaëdern und cubischen Tafeln. Beim

Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas lässt es 32,7$\frac{0}{0}$ Metall zurück. Obgleich diese beiden Salze ziemlich schwer löslich in Wasser sind, so krystallisiren sie doch schwer aus einer sehr concentrirten Auflösung.

3) *Natrium-Rutheniumsesquichlorür.* ? Diese Verbindung konnte nicht krystallisirt und in einem solchen Zustande dargestellt werden, dass es zur Analyse mit Zuverlässigkeit hätte angewendet werden können. Es wurde eine krystallinische, zerfliessliche, in Weingeist leicht lösliche, braunrothe Masse erhalten, welche beim Erhitzen sich blau und grün färbte und sich daher wie ein Gemenge von Chlornatrium und Rutheniumsesquichlorür verhielt.

Chlorbaryum mit dem Rutheniumsesquichlorüre verhielt sich ganz ähnlich wie Chlornatrium.

4) *Kalium-Rutheniumchlorid*, $K Cl_2 + Ru Cl_4$. Diese Verbindung wurde auf folgende Weise dargestellt. Man glüht Ruthenium mit einer bedeutenden Menge Salpeter in einem Silbertiegel 2 Stunden hindurch, weicht die Masse in Wasser auf und digerirt sie mit Salpetersäure. Der dunkelbraunen Lösung setzt man Salzsäure hinzu und concentrirt sie durch Abdampfen, wobei sie die Farbe des Sesquichlorürs annimmt. Hierauf lässt man sie einige Zeit stehen, damit sich der grössere Theil des Salpeters herauskrystallisire, und giesst die Lösung von den Krystallen ab; diese wird nun so lange abgedampft, bis sie beim Erkalten zu einem krystallinischen Brei erstarrt. Die krystallisirte Masse giebt man auf ein Filter und wäscht sie mit einer concentrirten Salmiaklösung so lange aus, bis aller Salpeter und das freie Chlorkalium entfernt ist und ein fein krystallisirtes, rothes Salz zurückbleibt. Zuletzt wäscht man den Salmiak mit Weingeist von 70$\frac{0}{0}$ Alkoholgehalt vollkommen aus*).

Das Salz erscheint als ein braunes, in's Rosenrothe spielendes, krystallinisches Pulver von sehr zusammenziehendem Geschmack. Bei starker Vergrösserung erscheinen die einzelnen Krystalle als durchsichtige, rosenrothe Prismen und sechsseitige Tafeln, welche dem drei- und einaxigen Systeme anzugehören scheinen. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist und sehr

*) Man kann es auch darstellen, wenn man das Rutheniumsesquichlorür mit chlorsaurem Kali und freier Salzsäure erhitzt.

wenig löslich in Salmiaklösung. Die Auflösung in Wasser hat eine tief rosenrothe Farbe und ist der Lösung des Rhodiumchlorids so ähnlich, dass beide nicht von einander unterschieden werden können. Beim Abdampfen der Lösung scheidet sich eine geringe Menge eines grünen, basischen Salzes ab, und vermischt man sie mit wenig kohlensaurem Kali, so scheidet sich beim Erwärmen ein braungelbes gelatinöses Oxydhydrat ab, welches sehr viel Kali enthält. Beim Erhitzen in einem Platinlöffel geräth es in starkes Glühen und wird unter Verpuffung umhergeschleudert. Bei einem grossen Ueberschusse von Kali bildet sich gar kein Niederschlag. Schwefelhydrogen wirkt wenig auf diese Lösung ein; erst nachdem man lange Zeit das Gas hat durchströmen lassen, wird sie trübe und milchig (durch Abscheidung von Schwefel), und erst später setzt sich ein gelbbraunes Sulphuret ab, während die Lösung noch stark rosenroth gefärbt bleibt. Die blaue Reaction lässt sich in dieser Flüssigkeit nicht hervorbringen, selbst wenn man sie sechs Stunden hindurch mit Schwefelhydrogen behandelt. Das Salz ist wasserleer und verliert beim Erhitzen bis 180° C. auf ein Gramm nur einige Milligramme Feuchtigkeit.

Sulphurete.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass es so viele Verbindungen des Rutheniums mit Schwefel giebt, als dieses Metall Oxydationsstufen hat. Die Darstellung dieser Verbindungen unterliegt vielen Schwierigkeiten; denn behandelt man die Lösungen der verschiedenen Chloride mit Schwefelhydrogen, so erhält man Niederschläge, welche keineswegs jenen Verbindungen entsprechen, sondern stets mehr Schwefel enthalten, also Gemenge von bestimmt zusammengesetzten Sulphureten mit Schwefel sind. Die Analyse dieser Körper ist sehr schwierig, weil sie Eigenschaften besitzen, welche die Resultate der Analysen sehr unsicher machen. Es oxydiren sich gewöhnlich die Sulphurete beim Trocknen sehr leicht und gehen zum Theil in ein schwefelsaures Salz über. Man muss sie daher mit Wasser, welches mit H_2S gesättigt ist, auswaschen und im Vacuum trocknen. Beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Kohlensäure erglühen sie plötzlich unter schwacher Verpuffung und Entwickelung von Wasser und Schwefel, während ein graues, metallisches Pulver zurückbleibt, welches die

Zusammensetzung $Ru_2 S_3$ zu haben scheint. Mit rauchender Salpetersäure oxydiren sie sich sehr schnell unter Erglühen, Funkensprühen und schwacher Verpuffung. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht oxydirt sie sehr leicht und löst sie auf. Wird aus diesen Lösungen die gebildete Schwefelsäure durch ein Barytsalz gefällt, so schlägt sich ein hellgelbes Pulver nieder, welches neben dem schwefelsauren Baryte etwas schwefelsaures Rutheniumoxyd enthält, welches weder durch Wasser, noch durch Säuren ausgezogen werden kann. Je mehr diese Verbindungen Schwefel enthalten, desto heller sind sie von Farbe. Unter der nicht unbedeutenden Anzahl von Sulphureten, welche ich zu analysiren versuchte, hatte eins die Zusammensetzung $Ru S_2$; es besass im feuchten Zustande eine gelbbraune Farbe, wurde aber beim Trocknen schwarzbraun. Diese Verbindung wurde erhalten durch längere Einwirkung des H_2S auf die Lösung des Sesquichlorürs. Eine andere Verbindung war nach der Formel $Ru_2 S_3$ zusammengesetzt; sie hatte im feuchten Zustande eine schwarzbraune Farbe und wurde erhalten, wenn das blaue Chlorür durch Schwefelammonium gefällt wurde. Ich muss hierbei jedoch aufrichtig gestehen, dass ich selbst sehr wenig Werth auf die Resultate dieser Analysen lege. Auf directem Wege scheint sich das Ruthenium mit dem Schwefel nicht zu verbinden; denn erhitzt man ein Gemenge von Metall und Schwefel in einer Atmosphäre von Kohlensäure, so nimmt man keine Erscheinung wahr, welche auf eine chemische Einwirkung hindeutet; der Schwefel dunstet und destillirt ab, und das Ruthenium hat nur einige Procente an Gewicht zugenommen.

Sauerstoffsalze.

Ueber diese Reihe von Verbindungen habe ich wenig Erfahrung, weil mir das Material ausging und ich daher diesem Theile der Geschichte des Rutheniums weniger Aufmerksamkeit schenken konnte. Im Allgemeinen sind die Oxyde dieses Metalles sehr schwer löslich in Sauerstoffsäuren, und ihre Darstellung wird dadurch sehr schwierig. Nur ein schwefelsaures Salz lässt sich leicht darstellen, wenn man das Sulphuret mit Salzsäure oxydirt und die Lösung abdampft. Man erhält eine stark saure, dunkelbraune, klebrige Masse, welche stark Feuchtigkeit anzieht. Erhitzt man diese bei 180° C., so bläht sie sich stark auf, es ent-

weicht Schwefelsäure und das Ganze trocknet zu einer spröden, glänzenden, pomeranzengelben Masse ein, welche, zu Pulver zerrieben, dem Musivgolde ähnlich ist, Feuchtigkeit anzieht, klebrig wird und sich mit gelber, in's Röthliche spielender Farbe in Wasser löst. Diese Verbindung hat die Zusammensetzung $Ru O_2 + SO_3$. Es ist neutrales schwefelsaures Rutheniumoxyd. Es hat einen sehr zusammenziehenden, etwas sauren Geschmack, löst sich leicht in Wasser, und diese Lösung wird nur schwierig von H_2S afficirt; Alkalien bringen anfangs gar keine Reaction hervor, erst beim Abdampfen scheidet sich das gelbbraune, gelatinöse Oxydhydrat aus. Die Gewinnung dieses Salzes aus einem Sulphurete, welches aus einer Sesquichlorürlösung gefällt worden war, liefert den Beweis, dass die Sulphurete mit einem Ueberschusse von Schwefel herausfallen. Glüht man das trockene, schwefelsaure Salz, so entweicht die Schwefelsäure und es bleibt ein Oxyd zurück, $Ru O_2$, von schwarzgrauer Farbe, mit einem metallischen Glanze in Grün und Blau schillernd.

Bei der vergleichenden Untersuchung des Rutheniums und des Iridiums habe ich die Ueberzeugung gewonnen, dass man das reine Iridium bisher nicht gekannt, sondern Gemenge von Iridium und Ruthenium untersucht hat; daher haben sich denn auch mehrere chemische Verhältnisse bei meiner Untersuchung ganz anders herausgestellt, als bei den Arbeiten meiner Vorgänger. Namentlich hat Herr v. Berzelius bei seiner vortrefflichen Bearbeitung der chemischen Geschichte der Platinmetalle ein rutheniumhaltiges Iridium unter Händen gehabt, wie aus folgender Erörterung unwiderleglich hervorgeht.

Hr. v. Berzelius*) giebt an, dass das Iridium, mit Salpeter oder Kali geglüht, eine braune Masse gebe, welche sich zum Theil in Wasser mit tief gelbbrauner Farbe löst. Diese Lösung zersetzt sich sehr leicht durch die geringsten reducirenden Ursachen und lässt ein schwarzes Oxyd fallen. Der andere, in Wasser unlösliche Theil der geglühten Masse giebt, mit Salzsäure digerirt, ohne sich vollständig zu lösen, eine dunkelbraune Auflösung, welche Sesquichlorür enthält.

Auf angegebene Weise verhält sich jedoch nur das Ruthe-

*) Poggendorff's Annalen, Bd. XIII.

nium oder ein Ruthenium haltiges Iridium, während das reine Iridium bei dieser Behandlungsweise ein von jenem durchaus verschiedenes Verhalten zeigt. Daher hatten auch das daraus dargestellte Iridiumsesquichlorür und seine Doppelsalze Eigenschaften, welche nur dem Rutheniumsesquichlorür zukommen, namentlich seine dunkle Farbe, die bedeutende tingirende Kraft, die Eigenthümlichkeit, unter gewissen Bedingungen seine Farbe in Blau, Violett, Roth und Grün umzuwandeln, und die dem reinen Iridiumsesquichlorüre keineswegs zukommende Eigenschaft, mit Alkalien einen braunen Niederschlag zu geben.

Das reine Iridiumsesquichlorür $Ir_2 Cl_6$, namentlich das Kaliumdoppelsalz, ist von mir dargestellt worden*). Es hat nur eine geringe, hell olivengrüne Farbe und ist, zu Pulver zerrieben, fast weiss, löst sich leicht mit grüngelblicher oder röthlicher Farbe in Wasser und verändert seine Farbe nicht**). Alkalien bringen in dieser Lösung keine Fällung hervor; erst nach längerer Zeit und beim Abdampfen färbt sich die Flüssigkeit blau und es fällt ein blaues Oxyd heraus. Es krystallisirt in kleinen, sehr

---

*) Berzelius's Jahresbericht, 1845. S. 297.

**) Berzelius's Jahresbericht, 1845. S. 355. Herr v. Berzelius hegt einige Zweifel über meine Angabe, dass das von ihm dargestellte Kaliumiridiumsesquichlorür seine dunkle Farbe blos von einer Beimengung des Rutheniumsesquichlorürs erhalten habe, und giebt als Gegenbeweis meiner Meinung das Factum an, dass die Lösung des Kaliumiridiumchlorids beim Abdampfen bis zu einem sehr geringen Volumen, unter scheinbarer Entwickelung von Chlor, sich intensiv chromgrün und blau färbe, wobei das Salz seine Krystallisirbarkeit und Schwerlöslichkeit einbüsst. Diese Erscheinung ist auch von mir bemerkt und in meiner ersten Abhandlung über den Platinrückstand mitgetheilt worden. Dieses Verhalten könnte nur beweisen, dass eine Verbindung von Chlorid- und Sesquichlorürdoppelsalz, wofür es von B. gehalten wird, diese intensive Farbe besitze, nicht aber dass das reine, ungemengte Sesquichlorür eine dunkle Färbung habe. Auch ist es keineswegs schon ausgemacht, dass jene merkwürdige Metamorphose des Chloridsalzes in einer theilweisen Reduction zu Sesquichlorür bestehe. Ich habe Grund, es zu bezweifeln, denn wird ein Gemenge von Sesquichlorür mit Chlorid abgedampft, so tritt diese Erscheinung nicht ein, und reducirt man das Chlorid mit Zinnchlorür, so bemerkt man eine regelmässig fortschreitende Abnahme der Intensität der Farbe, ohne auch im geringsten die dunkle Farbe des durch Abdampfen metamorphosirten Chlorids wahrzunehmen. Mir scheint es vielmehr wahrscheinlich, dass das Chlorid in eine von mir bemerkte indigoblaue, isomere Modification verwandelt werde, welche mit dem noch unveränderten, rothbraunen Chloride die intensiv chromgrüne Färbung hervorbringt. Das reine Iridiumsesquichlorürsalz hat stets die hellolivengrüne Farbe, welche nicht verändert wird, man mag die Lösung abdampfen, so oft man will. Nur durch Einwirkung von Salpetersäure geht es sehr leicht in Chlorid über.

glänzenden, augitförmigen Krystallen, welche nach der Formel $3 K Cl_2 + Ir_2 Cl_6 + Aq_6$ zusammengesetzt sind. Beim Trocknen in schwacher Wärme verlieren sie ihr Wasser, werden undurchsichtig und heller von Farbe.

Glüht man 1 Theil Iridium mit 5 bis 6 Theilen Salpeter zwei Stunden hindurch in einem Silbertiegel, so erhält man eine schwarzgrüne Masse, welche sich zum Theil in Wasser mit tief indigoblauer Farbe löst (basisches iridiumsaures Kali), während ein schwarzes krystallinisches Pulver zurückbleibt (saures iridiumsaures Kali). Dieses Pulver ist nach dem Auswaschen vollkommen neutral und geschmacklos, entwickelt beim Uebergiessen mit Salzsäure sehr viel Chlor und löst sich, wenn gleich sehr langsam, mit indigoblauer, sehr intensiver Farbe vollkommen auf. Es besteht das Pulver in 100 Theilen aus:

61,79 Iridium, 11,89 Kali, 14,99 Sauerstoff, 11,33 Aq.

Das blaue Chlorid ist sehr unbeständig und färbt sich schon nach mehreren Stunden chromgrün (ein Gemenge von blauem und rothbraunem Chloride), später geht es beim Erwärmen in das gewöhnliche rothbraune Chlorid $Ir Cl_4$ über, wobei das Kaliumdoppelsalz herauskrystallisirt. Alkalien verändern weder die Farbe dieses blauen Chlorids, noch bringen sie einen Niederschlag hervor; dampft man aber die Flüssigkeit ab, so fällt blaues Oxydhydrat $Ir O_2 + Aq_2$ heraus. Ueber die Zusammensetzung dieses blauen Chlorids bin ich noch nicht im Reinen, da es sich nicht in fester Form darstellen lässt, sondern nur als Lösung erhalten wird, welche sehr wenig haltbar ist und leicht in das gewöhnliche rothbraune Chlorid übergeht. Höchst wahrscheinlich ist es eine isomere Modification des rothen Chlorids, denn da es durch Reduction der Iridiumsäure $Ir O_3$, unter starker Chlorentwickelung, entsteht, so muss es eine niederere Chlorstufe als die sein, welche der Iridiumsäure entsprechen konnte; da es ferner ohne Concurrenz eines Oxydationsmittels in das Chlorid übergeht, so kann es keine niederere Chlorstufe als dieses sein. Es bleibt also nichts Anderes übrig als anzunehmen, dass es entweder eine chemische Verbindung des gewöhnlichen rothbraunen Chlorids mit Salzsäure, oder eine eigenthümliche Modification des gewöhnlichen Chlorids, oder aber ein Chlorid sei, welches zwischen der Iridiumsäure und dem Oxyde mitten inne steht und

die Zusammensetzung $Ir_2 + Cl_{10}$ hat. Letzteres ist jedoch nicht sehr wahrscheinlich.

Wird das Iridium mit Salpeter nicht in gehöriger Menge, oder nicht stark und anhaltend genug, geglüht, so bleibt ein Theil Metall nicht gehörig oxydirt zurück; das saure iridiumsaure Kali enthält Metall, löst sich nicht mehr vollständig in Salzsäure und giebt bei der Analyse Resultate, welche der Zusammensetzung des Iridiumoxyds entsprechen.

Da nun die eben beschriebene Oxydationsstufe $Ir\,O_3$, wie zu vermuthen war, eine Säure ist, so fragt sich, was das Iridiumsesquioxyd $Ir\,O_3$ und das Sesquichlorür $Ir\,Cl_6$ sei.

Ungeachtet ich mir sehr viel Mühe gegeben habe, ist es mir doch bisher nicht gelungen, aus dem Iridium auf die von Herrn v. Berzelius angegebene Weise das Kalium-Iridiumsesquichlorid darzustellen. Gleich anfangs gerieth ich auf die Vermuthung, dass dieses Salz möglicher Weise eine Rutheniumverbindung sein könne; auch wurde diese Verbindung zur Wahrscheinlichkeit, als ich das Ruthenium im Osmium-Iridium auffand, aus welchem Herr v. Berzelius jenes Salz dargestellt hatte. Allein da mir anfangs nur das Sesquichlorür dieses Metalles bekannt war, welches eine pomeranzengelbe Lösung giebt, von Alkalien schwarz gefällt wird und mit H_2S die bekannte lasurblaue Reaction giebt, während das Iridiumsesquichlorid sich in Wasser mit der Farbe des Rhodiumchlorids löst, mit Alkalien einen gelbbraunen Niederschlag giebt und von H_2S nur wenig afficirt wird, so blieben noch einige Zweifel übrig. Diese Zweifel wurden beseitigt, als es mir gelang, das Rutheniumchlorid-Doppelsalz darzustellen, welches auch in allen einzelnen Reactionen mit dem Iridiumsesquichloride übereinstimmt. Das aus diesem Salze reducirte Metall gab, mit Salpeter geglüht, die bekannte Reaction und bei der Behandlung eines Gemenges mit Kochsalz und Chlor das Rutheniumsesquichlorür. Zwar sind die analytischen Resultate über die Zusammensetzung dieser beiden Salze sehr verschieden ausgefallen, allein dieser Umstand kann nicht als Gegenbeweis wider meine Ansicht dienen, da ich ein reines, aus Ruthenium dargestelltes Salz analysirte, während Herr von Berzelius, wie die Darstellungsweise nachweist und er selbst zugiebt, ein unreines, Kalium-Iridiumchlorid haltiges, welches höchst wahrscheinlich auch eine Beimengung von freiem Chlorkalium

enthielt, untersucht hat. Dass aber sein Salz eine Rutheniumverbindung enthalten musste, geht aus der Darstellungsweise und dem Umstande hervor, dass die Rutheniumchloriddoppelsalze bei weitem löslicher als die des Iridiums sind.

Die Zusammensetzung des Rutheniumchloridsalzes war in 100 Theilen folgende:

26,82 Ruthenium,
35,50 Chlor,
37,68 Chlorkalium.

Nach der Rechnung musste sie sein:

26,39 Ruthenium,
35,83 Chlor,
37,78 Chlorkalium.

Das Kalium-Iridiumsesquichlorid von Berzelius gab:

23,92 Iridium,
24,18 Chlor,
51,91 Chlorkalium.

Das Metall dieses Salzes war sehr leicht mit Iridium zu verwechseln, weil es, mit Kochsalz gemischt und mit Chlor behandelt, stets das Rutheniumsesquichlorür giebt, dessen Lösung so grosse Aehnlichkeit mit dem Iridiumchloride hat, dass eine längere Bekanntschaft mit dem Gegenstande dazu gehört, um sie unterscheiden zu lernen. Auch ich habe das Ruthenium, nachdem ich schon einige seiner ausgezeichnetsten Eigenschaften erkannt hatte, zu wiederholten Malen für Iridium gehalten, denn die charakteristische blaue Reaction lässt sich nicht immer hervorrufen, namentlich nicht in den Sauerstoffsalzen und der höheren Chlorstufe. Auch ist die ebenfalls charakteristische Reaction mit Salpeter in der Glühhitze früher dem Iridium zugeschrieben worden. Erst als ich mehrere Rutheniumverbindungen analysirt und eine vergleichende Untersuchung der Iridiumsalze beendigt hatte, schwanden alle Zweifel über die Eigenthümlichkeit des Rutheniums.

Man hat bisher das Iridiumsesquioxydul $Ir_2\ O_3$ für die wichtigste und am leichtesten darstellbare Oxydationsstufe des Iridiums gehalten; allein nach meinen Erfahrungen kann dieses Oxyd

nur unter gewissen Bedingungen erhalten werden. Wird ein Lösung des Iridiumsesquichlorürs mit Kali behandelt, so entsteh kein Niederschlag; erst beim anhaltenden Erhitzen färbt sich di Flüssigkeit indigoblau und lässt hierauf ein dunkelblaues Oxyd $Ir\ O_2 + Aq_2$, fallen, indem zugleich Sauerstoff aus der Luft ab sorbirt wird. Die dabei stattfindende Sauerstoffabsorptio lässt sich durch folgenden Versuch unwiderleglich nachweisen In eine zur Hälfte mit Sauerstoff angefüllte und mit Quecksilbe gesperrte Röhre wird ein Gemenge von Kali und Iridiumsesquichlc rürlösung hineingebracht. Nach einiger Zeit fängt die Flüssig keit an, sich von oben, an der Berührungsfläche mit dem Gase nach unten intensiv violettblau zu färben, steigt in die Röhre em por, färbt sich später tief blau, wird undurchsichtig und setz viel blaues Oxyd ab. Man sieht hieraus, dass die niederen Oxy dationsstufen des Iridiums auf nassem Wege nicht dargestellt wer den können, denn selbst das aus dem Iridiumchlorüre durch Al kalien abgeschiedene Oxydul geht in das blaue Oxyd über. Man erhält ein Sesquioxydul, wenn man das entsprechende Oxydul-doppelsalz mit kohlensaurem Natron mischt und in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorsichtig, bei schwacher Hitze, in welcher das Oxydul nicht reducirt werden kann, zersetzt. Das Sesquioxydul bleibt nach dem Auswaschen der Masse als schwarzes, in Säuren unlösliches Pulver zurück.

Von diesem Oxydule existirt ein Hydrat von weisser, in's Grünliche spielender Farbe, das jedoch schwer darzustellen ist, weil es sich sehr leicht oxydirt und in das blaue Oxydhydrat übergeht.

Die wichtigste und am leichtesten darstellbare Oxydationsstufe des Iridiums ist jedoch das Oxyd $Ir\ O_2$, welches dem Chloride entspricht und sich stets bildet, wenn die Lösung, gleich viel welcher Chlorverbindung, des Iridiums mit Alkalien vermisch und längere Zeit erhitzt wird. Es fällt als ein voluminöses, indigo blaues Präcipitat nieder und enthält immer, selbst nach dem sorg fältigsten Auswaschen, 3—4 p. C. Alkali. Seine Zusammen setzung ist $Ir\ O_2 + Aq_2$ und es enthält im wasserleeren Zu stande 14 p. C. Sauerstoff. Beim Erhitzen in einem Strome vo Kohlensäure zeigt es momentan ein starkes Erglühen, wobei e schwarz, wasserleer, unlöslich in Säuren wird und $1-1\frac{1}{2}$ p. C Sauerstoff verliert. Das Hydrat löst sich, obgleich langsam, vol

kommen in Salzsäure mit indigoblauer Farbe*); die Lösung wird später chromgrün und nimmt beim Erhitzen die Farbe des gewöhnlichen braunrothen Chlorids, in das es übergeht, an. In verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure ist es unlöslich. Es ist das Oxyd der älteren Chemiker, welches von den Neuern für eine Verbindung von Oxydul und Sesquioxydul angesehen worden ist.

Sehr bemerkenswerth ist die Einwirkung der Alkalien auf das Iridiumchlorid bei der Bildung dieses Oxyds. Die dabei beobachteten Erscheinungen blieben bisher ohne Aufklärung. Schon in meiner ersten Abhandlung über den Platinrückstand machte ich die Bemerkung, dass es mir vorkomme, als wenn die Alkalien das Iridiumchlorid zu einer niederen Chlorstufe reduciren, denn sie entfärben die stark tingirte Lösung dieses Salzes, ohne zu Anfange eine Fällung zu bewirken; allein der Umstand, dass aus dieser Lösung beim Erhitzen Oxyd gefällt wird, stimmt, dem Anscheine nach, nicht mit dieser Annahme überein. Später aber habe ich gefunden und kann jetzt auf eine unzweideutige Art nachweisen, dass eine solche Reduction wirklich stattfindet. Reibt man nämlich pulverförmiges Kalium-Iridiumchlorid mit nicht zu concentrirter Kalilösung in einem Schälchen mit dem Finger, so verwandelt sich dieses Salz fast vollständig in ein hellgrünes, krystallinisches Pulver, welches, unter dem Mikroskope betrachtet, aus olivengrünen, augitförmigen Krystallen besteht und das Kalium-Iridiumsesquichlorür ist, welches von der Kalilösung nicht zersetzt wird. Es löst sich vollkommen in Wasser mit blasser gelbgrüner Farbe.

Vermischt man eine concentrirte Lösung des Iridiumchlorids mit Aetzkalilösung, so entsteht anfangs ein kirschrother Niederschlag von sehr kleinen Krystallen des Kaliumiridiumchlorids; dieser löst sich aber später auf, wobei die Flüssigkeit eine olivengrüne Farbe annimmt. Thut man hierauf starken Weingeist hinzu, so entsteht ein weisses, in's Grünliche spielendes Präcipitat, das ebenfalls Kaliumiridiumsesquichlorür, aber in höchst fein zertheiltem Zustande, vollkommen löslich in Wasser ist und nach der Analyse die Zusammensetzung jener Verbindung hat.

---

*) Dieser Umstand spricht ebenfalls für die Ansicht, dass das blaue Chlorid eine isomere Modification des braunrothen Chlorids ist.

Dieses merkwürdige Factum lässt sich nur durch die Annahme erklären, dass das Kali dem Salze Chlor entzieht, ohne dieses durch Sauerstoff zu ersetzen, indem es hier eben so wie auf freies Chlor wirkt und auf einer Seite Chlorkalium, auf der anderen chlorigsaures Kali bildet. Das dadurch erzeugte Kaliumsesquichlorür erleidet bei gewöhnlicher Temperatur von einem Ueberschusse des Kali's keine Zersetzung; wird die Lösung aber erwärmt, so bemerkt man eine Farbenveränderung von Olivengrün in schwach Gelb. Diess ist der Zeitpunct, wo auch das Sesquichlorür zersetzt und Sesquioxydul ausgeschieden wird; allein dieses löst sich in dem Kali, und man bemerkt daher keine Trübung und keine Absonderung eines Niederschlages. Erhitzt man die Flüssigkeit längere Zeit, so absorbirt sie Sauerstoff, und das Sesquioxydulhydrat scheidet sich, nach dem Uebergange in Oxyd, als blaues Präcipitat ab.

Dass das Sesquioxydulhydrat in Kali gelöst ist, lässt sich durch folgenden Versuch nachweisen. Erhitzt man eine durch Kali reducirte, olivengrüne Iridiumlösung bis zu dem Puncte, wo sie sich entfärbt, und thut man hierauf sehr vorsichtig, tropfenweise, eine Säure hinzu, so scheidet sich ein weissgrünliches Präcipitat, das Iridiumsesquioxydulhydrat, ab, welches aber sehr bald unter Sauerstoffabsorption erst hellblau, dann dunkler und zuletzt indigoblau wird und in Oxyd übergeht.

Dieses Sesquioxydulhydrat sowohl als auch das Oxydhydrat sind in Alkalien löslich, aber nur *in statu nascente;* haben sie sich einmal abgeschieden, so lösen sie sich nicht mehr auf.

Diese Einwirkung der Alkalien auf das Iridiumchlorid giebt uns Aufschluss über den Hergang bei der von Döbereiner entdeckten Methode der Darstellung des reinen Platinsalmiaks aus einer Auflösung des rohen Platinerzes durch die Anwendung von Kalkwasser. Fällt man nämlich eine solche unreine Platinlösung, ohne sie zuvor mit Kalkwasser behandelt zu haben, mit Salmiak, so ist es vorzugsweise das Iridiumdoppelsalz, welches mit dem Platinsalmiak niederfällt, ihn verunreinigt und ihm eine mennigrothe Farbe mittheilt. Die Doppelsalze der übrigen Platinmetalle sind leichter löslich und werden nicht niedergeschlagen. Behandelt man aber die unreine Platinlösung mit Kalkwasser, so wird das Iridiumchlorid in Sesquichlorür umgewandelt,

und dieses wird, beim Fällen der Platinlösung mit Salmiak, nicht niedergeschlagen, weil es mit dem Salmiak ein leicht lösliches Doppelsalz bildet. Die Alkalien können an Stelle des Kalkwassers angewendet werden, obgleich dieses den Vorzug verdient, weil es zugleich einen Theil des gelösten Iridiums, Osmiums, Rhodiums und Palladiums als Oxyde fällt. Dass dabei auch Platin abgeschieden wird, habe ich schon früher nachgewiesen.

Noch andere Reductionsmittel, als: schweflige Säure, Zinnchlorür, Quecksilberchlorür, Weingeist, Schwefelhydrogen, Eisenoxydulsalze, Cyankalium etc. reduciren das Iridiumchlorid zu Sesquichlorür; aber die Reduction bleibt hier stehen und geht nicht bis zum Chlorüre weiter. Ich habe mir vergebliche Mühe gegeben, auf dem Wege der Reduction das Iridiumchlorür und seine Doppelsalze zu gewinnen, und ich glaube daher, dass diese Verbindungen im reinen Zustande bisher noch nicht dargestellt worden sind. Zwar hat Herr v. Berzelius bei der Behandlung des pulverförmigen Iridiums, beim Glühen in einem Strome von Chlorgase, ein graugrünes Chlorür gewonnen, welches, nach der Analyse, die Zusammensetzung $Ir\ Cl_2$ hatte; allein diese Substanz scheint mir nichts Anderes als ein Gemenge von unangegriffenem Metall und Sesquichlorür zu sein, denn seine Farbe ist ganz der des Sesquichlorürs ähnlich, und behandelt man es, nachdem es zum feinsten Pulver zerrieben worden, nochmals mit Chlor, so wird, ohne dass sich die Farbe der Verbindung verändert und ohne Bildung einer Spur von Chlorid, mehr Chlor absorbirt, und die Verbindung nähert sich dann der Zusammensetzung des Sesquichlorürs. Mischt man das durch dreimalige Behandlung mit Chlor erhaltene Chlorür mit Kochsalz und behandelt man dieses Gemenge, bei einem eben so starken Hitzegrade, als zur Bildung des Chlorürs nöthig ist, mit Chlor, so erhält man ein Natrium-Iridiumchlorid, allein beim Auflösen in Wasser bleibt fast ein Drittel des Iridiums als Metall zurück. Nimmt man zu diesem Versuche die dem Sesquichlorür sich nähernde Verbindung, so bleibt nur ein Zehntel Iridium ungelöst. Auf trockenem Wege lässt sich jedoch kein reines Sesquichlorür darstellen, weil die Hitzegrade, bei welchen das Chlorür gebildet und wieder zersetzt wird, sehr nahe an einander zu liegen scheinen. Es bleibt also, meines Erachtens, die Darstellung des reinen Chlorürs und seiner Doppelsalze eine noch zu lösende Aufgabe, denn die von Herrn v. Ber-

zelius beschriebenen, auf anderweitige Weise dargestellten Chlorürsalze scheinen, der Beschreibung nach, Sesquichlorürsalze gewesen zu sein *).

Das metallhaltige, auf trockenem Wege dargestellte Sesquichlorür wird von Alkalien wenig angegriffen und es lässt sich durch die Einwirkung derselben kein reines Oxydul oder Sesquioxydul darstellen, denn es verhält sich in dieser Beziehung wie das Rutheniumchlorür. Ein geringer Antheil der Verbindung wird zwar zersetzt, und das ausgeschiedene Oxydul färbt die Masse schwarz, allein diese enthält noch viel Chlor und nur wenig Oxydul. In der Kalilösung bleibt ein Theil des gebildeten Oxyds gelöst, und die Flüssigkeit färbt sich anfangs rosenroth, dann violett und zuletzt indigoblau. Säuren fällen aus dieser Lösung das blaue Oxyd $Ir\,O_2$.

Dass aber eine Verbindung $Ir\,Cl_2$ existirt, ist sehr wahrscheinlich, denn es giebt ein Oxydul $Ir\,O$, welches sich bildet, wenn schweflige Säure sehr anhaltend auf Kaliumiridiumchlorid einwirkt. Man erhält dabei ein schwer lösliches, weisses oder rosenrothes Doppelsalz, welches Iridiumoxydul, schweflige Säure und Chlorkalium enthält. Es ist nur sehr Schade, dass man die schweflige Säure aus diesem Salze nicht durch Salzsäure austreiben und das Chlorür darstellen kann.

Da es mir gelungen ist, durch Reduction des Kaliumiridiumchlorids, mittelst schwefliger Säure, ein reines Iridiumsesquichlorürsalz darzustellen, so versuchte ich, mir aus dem Platinchloride auf ähnliche Weise eine entsprechende Platinverbindung zu verschaffen; allein es scheint die Verbindung $Pt_2\,Cl_6$ nicht zu existiren. Ich behandelte eine concentrirte Lösung des Platin-

*) Dieser Ausspruch ist mehr als eine gewagte Voraussetzung, denn ich habe nach der Anleitung von Herrn v. Berzelius die Chlorürsalze darzustellen versucht, aber stets Sesquichlorürverbindungen erhalten. In der Originalarbeit finde ich keine Analyse, sondern nur eine Formel des Ammoniumsalzes $N_2\,H_8\,Cl_2 + Ir\,Cl_2$ und die Bemerkung, dass in diesen Salzen die Menge des Chlors, welche mit dem Iridium verbunden ist, gleich sein soll der, welche das andere Metall enthält. Dieses Verhältniss findet sich aber auch in den Sesquichlorürdoppelsalzen.

chlorids so lange mit schwefliger Säure, bis dieselbe eben anfing, mit Salmiak keinen gelben Niederschlag zu geben und eine rothbraune, dem Iridiumchloride ähnliche Farbe anzunehmen. Hierauf vermischte ich sie mit einer gesättigten Lösung von Chlorkalium und erhielt sogleich einen gelatinösen Niederschlag, welcher aber sehr bald in kleine, glänzende, fleischrothe Prismen überging. Diese wurden auf einem Filter gesammelt, mit wenigem kaltem Wasser und hierauf mit Weingeist ausgewaschen. Das Salz war leicht löslich in Wasser und gab eine rothe Lösung; es hatte, der Analyse nach, die Zusammensetzung $KCl_2 + HCl_2$, war also das Chlorürdoppelsalz von Magnus. Aus der von den Krystallen gesonderten Flüssigkeit schoss, beim weiteren Abdampfen, noch mehr von diesem Salze an, aber in ziemlich grossen, glänzenden, prismatischen Krystallen, von rother, in's Bräunliche spielender Farbe.

Da nun dieses Salz im wasserleeren Zustande eine rothe Farbe hat, da ferner das von Magnus dargestellte reine Platinchlorür braun von Farbe war, so fragt sich, ob das durch starkes Erhitzen des Platinchlorids dargestellte graugrüne Platinchlorür eine isomere Modification, oder eine etwas oxydhaltige Chlorverbindung sei. Bisher habe ich noch keine Zeit gehabt, diesen Gegenstand durch Versuche aufzuklären.

Auch versuchte ich das Verhalten des Platins beim Glühen mit Salpeter zu prüfen, um zu sehen, ob es nicht gleich dem Iridium und Ruthenium in eine Säure $Pt\,O_3$ verwandelt werden könne. Die geschmolzene Masse wurde mit Wasser ausgelaugt und das Ungelöste gut ausgesüsst. Die Flüssigkeit enthielt etwas Platinoxydkali, und der Rückstand bestand aus einem schwarzbraunen, an einigen Stellen gelbbraunen Pulver, welches sich ohne die *geringste Entwickelung* von Chlor in Salzsäure zum Theil als Platinchlorid löste, zum Theil als Kalium-Platinchlorid und etwas metallisches Platin ungelöst blieb. Es war kein Grund vorhanden, diese schwarzbraune Substanz zu analysiren, da aus dem Verhalten hervorgeht, dass sie ein Gemenge von metallischem Platin, Platinoxyd und Platinoxydkali war. Obgleich dieser Versuch ein negatives Resultat gegeben hat, so schliesst er doch nicht die Möglichkeit einer Verbindung $Pt\,O_3$ aus.

Vergleicht man das Ruthenium mit dem Iridium, so sieht man, dass beide in ihren Verbindungen einem gleichen Typus folgen,

indem sie sich mit einer gleichen Anzahl Aequivalenten des Sauerstoffes, Chlors und Schwefels verbinden; allein die daraus hervorgehenden Verbindungen der einzelnen Metalle sind ihren Eigenschaften nach sehr verschieden. Während die niederen Chlorstufen des Iridiums sehr schwach tingirt sind und nach Maassgabe der Verbindung mit mehr Chlor intensiver gefärbt werden, scheinen die Chloride des Rutheniums die entgegengesetzte Eigenschaft zu besitzen. Das Chlorür ist nämlich schwarz oder im gelösten Zustande intensiv blau, das Sesquichlorür pomeranzengelb und das Chlorid rosenroth. Die Iridiumchloridsalze gehören ihrer Form nach dem gleichaxigen Krystallsysteme an, die Sesquioxydulsalze einem ungleichaxigen. Die Form der Rutheniumsalze ist in dieser Beziehung gerade die entgegengesetzte, denn das Chloridsalz krystallisirt in Prismen, das Sesquioxydulsalz in Cuben und Octaëdern. Das Iridiumchloridsalz ist bedeutend schwerlöslicher als das des Sesquichlorürs. Die Löslichkeit der Rutheniumsalze verhält sich gerade umgekehrt, denn das Chloridsalz ist bedeutend löslicher als das Sesquichlorür.

Nachdem ich mich mit den Fundamentalverbindungen des Iridiums, mit Ausnahme des Chlorürs, dessen Darstellungsweise ich aufzufinden hoffe, bekannt gemacht habe, gedenke ich eine Untersuchung des Rhodiums anzustellen, um es mit dem Ruthenium zu vergleichen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieses so wenig untersuchte Metall eine grössere Anzahl von Oxydations- und Chlorstufen hat, als man bisher aufgefunden hat, und dass es in seinen Verbindungen dem Typus des Rutheniums folgt. Allein schon im voraus habe ich mich überzeugt, dass die Darstellung dieser Verbindungen mit grösseren Schwierigkeiten verknüpft ist als die der übrigen Platinmetalle. Auch das Osmium habe ich in Beziehung zu seinen wichtigsten Verbindungen untersucht, aber Resultate erhalten, welche mit den Untersuchungen des Herrn v. Berzelius ganz übereinstimmen. Nachdem ich auf diese Weise eine genugsame Erfahrung über das Verhalten der bisher bekannten Platinmetalle werde gesammelt haben, gedenke ich eine nochmalige Untersuchung des Platinerzes und des Osmium-Iridiums vorzunehmen, um zu entscheiden, ob in diesen Erzen noch andere, zu der interessanten Gruppe der Platinmetalle gehörige Körper vorkommen. Nach meinen bisherigen Untersuchungen ist es mir nicht unwahrscheinlich, dass noch ein neues Metall

darin enthalten sei. Der Platinrückstand eignet sich weniger zu einer solchen Arbeit, weil er eine nicht geringe Anzahl anderweitiger Mineralien enthält, deren Gegenwart die Untersuchung sehr erschweren würde.

XVI.

Bemerkungen über den Aufsatz des Herrn Prof. Claus, die von mir aufgefundenen neuen Metalle in dem Rückstand des Ural'schen Platins betreffend, welcher in diesem Journal Bd. XXXVIII, H. 3 mitgetheilt ist.

Vom

Prof. *Osann.*

1) Hr. Claus ist der Meinung, dass das *Pluran* gar kein Bestandtheil des Ural'schen Platins sei und dass die Auffindung dieses Metalles irgend einem ungewöhnlichen Zufall zuzuschreiben sei. Ich kann diese Ansicht nicht theilen. Ich habe bei meiner ersten Untersuchung des Ural'schen Platins keinen anderen Körper zugleich untersucht. Was also gefunden wurde, musste in dem Rückstand des Ural'schen Platins enthalten sein. Dass es später nicht aufgefunden worden ist, wird Niemand befremden, der die Eigenthümlichkeit des Platinerzes in's Auge fasst. Diess Erz besteht bekanntlich aus einzelnen Körnern. Konnte hier nicht der Fall eingetreten sein, dass der Rückstand, den ich untersuchte, von einem Platinerze herrührte, welches einzelne Pluran enthaltende Körner enthielt?

2) Ich kann ebenfalls nicht der Meinung sein, dass das *Polin* unreines Iridium sei. — Ich will hierüber meine neuesten Erfahrungen mittheilen. Durch Behandlung eines Gemenges von Platinrückstand, Chlorkalium und chlorsaurem Kali mittelst Chlorgas verschaffte ich mir eine Auflösung desselben. Die Auflösung wurde durch Ammoniak gefällt und die Flüssigkeit vom Niederschlage abfiltrirt. Das Filtrat wurde gekocht und hierdurch das sogenannte blaue Iridiumoxyd erhalten. Diess wurde völlig

ausgewaschen und, nachdem es getrocknet war, unter Erwärmung in einer Röhre mit Wasserstoffgas behandelt. — Es entwickelten sich beträchtlich weisse Dämpfe, welche das Innere der Röhre beschlugen. Die Substanz reducirte sich zu einem grauen, metallischen Pulver, welches nach dem offenen Ende der Röhre, nach der Seite hin, von welcher das Pulver eingeschüttet worden war, aus helleren, zusammenhängenden Blättchen bestand. Dieser Umstand zeigt deutlich, dass man es hier mit zwei Metallen zu thun hat und dass das letztere das leichtere ist. — Am Ende der Röhre hatte sich eine blaue Flüssigkeit abgesetzt. Filtrirt, lief sie hell durch. Die blaue Substanz in ihr war also blos mechanisch darin. Offenbar mit fortgenommenes Iridiumoxyd. Das Filtrat enthielt Salzsäure. Der Inhalt der Röhre wurde mit Wasser behandelt, worin sich das Sublimat schnell auflöste. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und das Filtrat abgedampft. Es blieb ein weisser Körper zurück. Er wurde mit Kali versetzt und ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab darübergehalten. Es zeigten sich sogleich Dämpfe. Die vorliegende Substanz konnte daher nichts Anderes als Salmiak gewesen sein.

Die auf dem Filter gebliebene metallische Substanz wurde getrocknet. Sie wurde nochmals unter Erwärmung mit Wasserstoffgas behandelt. Sie erhitzte sich vor der Erwärmung von selbst sehr stark. Die Röhre beschlug sich nur mit Feuchtigkeit, welche nicht sauer reagirte. — Das Metallpulver wurde jetzt herausgenommen, es sah schwarzgrau aus, gemengt mit helleren metallischen Theilen, welche Blättchen bildeten. — Die Masse wurde jetzt mit Salzsäure digerirt. Die hellen Blättchen hatten sich aufgelöst. Die Flüssigkeit wurde abfiltrirt. Sie sah gelbgrünlich aus. Beim Kochen wurde sie völlig gelb. Sie wurde mit Ammoniak versetzt. Es fällte sich anfänglich nichts. Später setzten sich einige voluminöse grünlich-graue Flocken ab, welche sich, vor dem Löthrohre geprüft, grösstentheils als Chromoxyd ergaben. Die Flüssigkeit wurde abgedampft und der Salmiak verjagt. Es blieb eine schwarze Substanz zurück. Sie wurde auf's Filter genommen, ausgewaschen und damit verascht. Sie hatte hierdurch ein hellgraues metallisches Aeussere erhalten. Sie wurde jetzt in einen Strom von Wasserstoffgas gebracht, anfänglich ohne Erhitzung durch eine Lampe, später mit einer solchen. Eine Erhitzung konnte nicht bemerkt werden. Sie ver-

änderte sich nicht, auch konnte kein Wasserbeschlag bemerkt werden. Die Masse wurde in Salzsäure gebracht und damit erwärmt. Sie löste sich bis auf einige schwarze Flocken, welche offenbar von nicht veraschtem Filter herrührten, in Salzsäure auf. Die Flüssigkeit sah grünlich aus. Sie wurde filtrirt und das Filtrat mit Salpetersäure gekocht. Nachdem die Flüssigkeit bis auf ein Geringes verdunstet worden war, wurde sie halbirt und die eine Hälfte mit Chlorkalium versetzt. Es fällte sich nichts. Die andere Hälfte wurde mit Ammoniak versetzt. Es fällte sich nichts. Beim Erwärmen bildeten sich einige wenige braune Flocken, welche abfiltrirt wurden. Beim Abdampfen des Filtrats und Erhitzen desselben blieb eine geringe Menge einer braunen Substanz zurück. Sie zeigte folgendes Verhalten vor dem Löthrohre. Mit Phosphorsalz gemengt, in der Oxydationsflamme: Schon beim Anblasen überzog sich die Perle an einer Stelle mit einem metallischen Anflug von mehr Zusammenhang, als es sonst bei den zur Platingruppe gehörenden Metallen der Fall ist. Bei fernerem Blasen vertheilte sich das Metall und die Perle nahm eine grauliche, etwas in's Grünliche gehende Farbe an, welche letztere beim Erkalten wieder verschwand. In der Reductionsflamme mit etwas Zinn behandelt, zeigten sich beim Erkalten rothe Flämmchen in der Perle. Die auf dem Filter gesammelten braunen Flocken verhielten sich gerade so vor dem Löthrohre. Wir haben es also hier mit einem und demselben Körper zu thun und die Verschiedenheit konnte nur in einer Veränderung der quantitativen Zusammensetzung enthalten sein.

3) Was endlich das Ruthenium betrifft, so wird wohl jeder Chemiker dem Hrn. Professor Claus seinen Dank zollen für die eben so schwierige als zeitraubende und die Gesundheit angreifende Untersuchung des Rückstands des Ural'schen Platinerzes. — Uebrigens glaube ich die Auffindung des rohen Rutheniums für mich in Anspruch nehmen zu dürfen. Schwerlich dürfte das reine ohne jenes zur Welt gekommen sein.

Würzburg, den 21. Octbr. 1846.

XVII.
Beschreibung des Diphanits, eines neuen Minerals aus den Smaragdgruben des Urals unweit Katharinenburg.

Von

Nils Nordenskiöld.

(*Bullet. de St. Pétersb.*)

Von Seiner Excellenz dem Herrn Minister des Innern, Perovsky, wurde mir gütigst eine grössere Stufe aus den bekannten Smaragdgruben des Urals zur genauern Untersuchung mitgetheilt, auf welcher sich, neben einem weissen glimmerartigen Mineral, einige bläuliche, durchsichtige, prismatische Krystalle befanden, welche dem Apatit sehr ähnlich waren. Bei näherer Untersuchung ergab es sich, dass diese beiden verschieden aussehenden Substanzen ein und dasselbe Mineral sind, welches sich durch grössere Härte und verschiedenes Verhalten vor dem Löthrohre sowohl vom Glimmer wie vom Apatit unterscheidet. Dieses Mineral gehört, wie ich weiter unten zeigen werde, zu der Ordnung der wasserhaltigen Doppelsilicat, und ich schlage für dasselbe den Namen *Diphanit* vor, von δι und φανής, auf die Eigenschaft hindeutend, dass es in verschiedener Richtung ein ganz verschiedenes Ansehen hat.

Der Diphanit krystallisirt in regulären sechsseitigen Prismen, mit einem ausgezeichnet vollkommenen Blätterdurchgange rechtwinklig auf die Hauptaxe, und gehört mithin dem rhomboëdrischen Krystallsystem an. Andere Endflächen, als die durch den Blätterdurchgang hervorgebrachten, sind nicht zu bemerken.

Die Prismen, von der Seite angesehen, haben eine bläuliche Farbe, Glasglanz und sind durchsichtig; auf die vollkommene Spaltungsfläche aber gesehen, ist das Mineral weiss, perlmutterglänzend und undurchsichtig, wenn man nicht sehr dünne Blättchen nimmt.

Seine Härte ist 5,0 bis höchstens 5,5; auf der vollkommenen Spaltungsfläche ist sie etwas geringer. Es ist sehr spröde; Bruchflächen sind der sehr vollkommenen Spaltungsfläche wegen nicht bemerkbar.

Sein specifisches Gewicht ist 3,04 bis 3,07.

Vor dem Löthrohre verhält es sich folgendermaassen: Im Kolben nimmt es eine dunklere Farbe an, giebt einen brenzlichen Geruch und setzt Feuchtigkeit ab, die auf Curcumapapier keine Einwirkung von Fluorsäure zeigt. Für sich allein wird es opak, schwillt an, blättert sich und schmilzt in der inneren Flamme zu einem blasenfreien Email. Mit saurem schwefelsaurem Kali giebt es keine rothe Flamme. Von Borax wird es leicht zu einem wasserhellen, nach der Erkaltung etwas in's Gelbliche spielenden Glase aufgelöst. Phosphorsalz löst es leicht mit Hinterlassung eines Kieselskelettes zu einem klaren Glase auf, das unter der Abkühlung gelber erscheint, als man bei der weissen Farbe des Minerals vermuthen sollte; mit wenig Soda giebt es ein blasiges, an der Oberfläche dunkeles Glas, mit mehr Soda ein unschmelzbares, etwas von Mangan gefärbtes Email. — Herr Obristlieutenant von Jewreinoff hat dieses Fossil mit vieler Sorgfalt und Genauigkeit analysirt. Von drei wenig von einander abweichenden Analysen gab die vollständigste:

		Sauerstoff.	Sauerstoff.
Kieselerde	34,02		17,66 (15)
Thonerde	43,33		20,23 (18)
Kalkerde	13,11	3,66 (16)	
Eisenoxydul	3,02	0,68 (3)	4,57 (4)
Manganoxydul	1,05	0,23 (1)	
Wasser	5,34		4,73 (4)
	99,87.		

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung dieses Minerals $2\dot{C}a_2\dddot{S}i + 3\dddot{\bar{A}}l_2\dddot{S}i + 4\dot{\bar{H}}$, wo $\dot{C}a$ das zusammengesetzte Atom $\dot{M}n + 3\dot{F}e + 16\dot{C}a$ repräsentirt. Nach dieser Formel hätte die Analyse geben sollen:

Kieselerde	33,21
Thonerde	44,33
Kalkerde	13,11
Eisenoxydul	3,04
Manganoxydul	1,13
Wasser	5,18
	100,00.

Der Diphanit kommt in den oben genannten Gruben mit Cymophan, Smaragd u. Phenakit auf einem braunen Glimmerschiefer vor.

XVIII.
Ueber die Fällung des Goldes in metallischem Zustande.

Von

Barral.

(*Ann. de Chim. et de Phys. III. Série, Tom. XVIII.*)

(Auszug.)

Die bekannten Vergoldungen auf nassem Wege beruhen auf der allgemeinen Erscheinung der Fällung der Metalle durch leichter oxydirbare, wobei ein Austausch der Metalle nach ihren Aequivalenten stattfindet. Dieses schon von Bergmann bei der Fällung des Kupfers durch Eisen an's Licht gestellte Gesetz hat man bis jetzt bei dem technischen Verfahren des Vergoldens nicht anwendbar zu machen gesucht. Einestheils liegt ein Hinderniss, eine regelmässige Vergoldung zu erhalten, in der nicht immer leichten Auflöslichkeit des leichter oxydirbaren Metalles. Diese Bedingung ist nach Becquerel's Angaben dadurch zu erfüllen, dass man verdünnte Lösungen und eine schwach saure Lösung des auszufällenden Metalles anwendet. Es ist aber klar, dass namentlich in solchen Fällen, wo man fein ausgearbeitete Gegenstände zu vergolden hat, durch den Säureüberschuss Nachtheile entstehen müssen, und schon Beaumé suchte diesem Uebelstande durch Herstellung einer neutralen Goldlösung abzuhelfen. Da dieses in der Technik indessen nicht so leicht gehörig ausgeführt wird, so liegt es wohl hierin, dass die Vergoldungen auf diesem Wege nicht immer günstig ausfielen und dass das Verfahren in Vergessenheit kam. Auch ist zu berücksichtigen, dass für jedes Aeq. auszufällendes Gold 3 Aeq. Kupfer erforderlich sind, und dass somit eine so grosse Menge Metall aufgelöst werden muss, dass feine Gegenstände dadurch sehr leiden müssen.

Seitdem man damit beschäftigt war, ein besseres Verfahren für die Vergoldung ausfindig zu machen, ist das Elkington'sche bekannt geworden und vielfach angewandt. Dennoch sind die Bedingungen bei diesem Verfahren noch nicht zur Genüge auseinandergesetzt. Die ganze Operation des Vergoldens zerfällt

in 4 Abtheilungen, in die Herstellung des Bades, die Präparatur der zu vergoldenden Gegenstände, in das Eintauchen und die Hervorhebung des Goldglanzes.

Um das Bad herzustellen, löst man Gold in Königswasser und verdampft die überschüssige Säure so viel als möglich. Hierauf kocht man in einem gusseisernen Topfe, der durch ein altes Bad vergoldet ist, das 200fache Gewicht des angewandten Goldes Wasser und schüttet die eine Hälfte von dem 60fachen Gewichte des angewandten Goldes doppelt-kohlensauren Kali's in das Wasser, die andre Hälfte aber in die Schale, in welcher sich die Goldlösung befindet. Wenn diese letztere Flüssigkeit nicht mehr aufbraust, schüttet man dieselbe in den Topf und lässt sie zwei Stunden lang kochen, indem man das durch Verdunsten entweichende Wasser stets ersetzt. Während dieser Zeit verwandelt sich die gelbe Farbe der Flüssigkeit in eine grüne, und nun erst taucht man die Gegenstände in diese Flüssigkeit, in welcher sie in einigen Secunden vergoldet werden. Schon bevor man Gegenstände eintaucht und während der ganzen Dauer der Vergoldung schlägt sich ein schwarzes Pulver aus der Flüssigkeit nieder und setzt sich nach dem Kochen derselben ab.

Dieses Pulver ist von Figuier für Goldoxydul gehalten, aber die damit angestellten Analysen zeigten, dass diese Ansicht nicht richtig sei und dass in dem Niederschlage noch ein bedeutender Theil in Salpetersäure mit Brausen auflöslicher Bestandtheile enthalten war, in welchem sich kohlensaurer Kalk, kohlensaures Kupferoxyd, Cassius's Purpur u. Chlorkalium fanden. Die ganze gefundene Menge des Goldes aber zeigte, als sie mit der des dafür aufgelösten Kupfers verglichen wurde, das Verhältniss von Au_2 gegen Cu_2. Hieraus geht hervor, dass, wenn das Gold in der Flüssigkeit als Goldoxydul enthalten wäre, wie es nach der Ansicht von Wright und Elkington durch Reduction des Goldchlorids durch zufällige organische Materien der Fall sein soll, sich Kupferchlorür dafür bilden müsste.

Diese Reduction durch organische Materien mag immerhin häufig vorkommen, ist aber unwesentlich, und dass nicht das Gold als Oxydulsalz in der Flüssigkeit enthalten sein kann, lehrt ein Versuch von Figuier, welcher aus der alkalischen Lösung das Gold mittelst Chlorbaryum als Goldoxyd fällte. Diese Reduction scheint vielmehr während der Dauer des Vergoldens selbst all-

mählig einzutreten und es scheint ein Theil des Chlors im Goldchlorid hierbei eben so wie freies Chlor auf das Alkali einzuwirken, so dass dann das Gold stets nur in geringer Menge als Oxydul in der Auflösung, neben gebildeten chlorsauren oder unterchlorigsauren Salzen, enthalten ist. Diese Ansicht gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass die Menge an kohlensaurem Kali, die nach dieser Ansicht viel zu gross ist, in der That noch mehrmals mit Goldchlorid versetzt werden kann und dass sich schliesslich in der endlich dadurch unbrauchbar gewordenen Lauge nur Chlorkalium und chlorsaures Kali findet. Die Dicke des Goldüberzugs ist, wenn man gut von Oxyd befreites Kupfer vergoldet, sehr gering. Man kann sie aber dadurch verstärken, dass man mit einem gut gereinigten Kupfer ein schlecht gereinigtes mittelst eines Kupferdrahtes in Verbindung setzt. Das zweite Stück erzeugt dann durch chemische Wirkung eine Ausscheidung von Gold in Pulverform und durch seine fortwährende Auflösung einen elektrischen Strom, durch welchen sich die anfangs dünne Goldschicht auf dem ersteren Stücke immer mehr verstärkt. Diese letztere Bemerkung erklärt auch die Art der Versilberung, auf welche Normand ein Brevet nahm.

Die Normand'sche Versilberung besteht darin, dass man das zu vergoldende Silber in das siedende Bad eintaucht und dieses mit einem oder einigen Kupferdrähten in Verbindung setzt und mit diesen Stücken das Bad umrührt. Zuerst färbt sich das Silber schwarz und nun entfernt man die Kupferdrähte und lässt sie in dem siedenden Bade so lange, bis sie hinreichend gelb erscheinen. Man polirt die Stücke von Neuem, entfernt den abgesetzten Niederschlag, bringt das Bad von Neuem zum Sieden, wirft die Stücke hinein und rührt mit einem Kupferstabe über denselben. Ist die Farbe noch nicht hinreichend, so wiederholt man das Verfahren. Wenn man das Silber auf diese Weise dreimal schwarz anlaufen lässt, so kann man es bis zu lebhaftem Roth vergolden.

Demnach konnte man nach diesem Verfahren das Silber nur bis zu einer gewissen Stärke vergolden. Die vorhin gemachte Bemerkung aber führte auf ein Verfahren, die Goldschicht beliebig stark auf das Silber niederzuschlagen. Die Ursache, weshalb die Vergoldung bald ihre Grenze erreichte, lag darin, dass das Kupfer selbst sich vergoldete, und als, um dieses zu verhüten, ein

schlecht von Oxyd befreites Kupfer angewandt wurde, konnte auf ein gut mit Quecksilbervergoldung bedecktes Lorgnon noch so viel Gold gefällt werden, dass das darauf niedergeschlagene Gold das 10fache von dem ersten Ueberzuge betrug. Man kann daher schon vergoldete Gegenstände nochmals auf diese Weise übergolden.

Noch besser, als die Vergoldung des Silbers bei Berührung mit Kupfer eingeleitet wurde, geschah dieses bei Berührung mit Zink. Je grösser das Zinkstück ist, desto schneller geht die Vergoldung vor sich, sie wird durchaus cohärent und geht unter dem Polirstahl nicht ab.

Um Eisen zu vergolden, zeigte sich die Berührung mit Blei ausserordentlich günstig. Das Blei wirkte in dem alkalischen Bade überhaupt am besten, um andere Metalle negativ zu machen, was sich aus der Auflöslichkeit seines Oxyds in dem kohlensauren Alkali erklärt. Das Eisen sowohl wie der Stahl kann hierin mit einer sehr starken Goldschicht bedeckt werden.

Es ist von Interesse, zu wissen, welche Metalle für sich, oder je zwei combinirt, in der alkalischen Flüssigkeit sich vergolden; in der nachstehenden Tabelle sind eine Menge von Versuchen hierüber aufgezählt.

Eingetauchte Metalle.	*Resultate.*
Platin	Keine Vergoldung.
Silber	Nach langer Zeit schwache Vergoldung.
Eisen	Nach langer Zeit schwache Vergoldung.
Zinn	Schwache Vergoldung, Entstehung von Goldpurpur.
Kupfer	Schnelle Vergoldung, namentlich bei reiner Oberfläche.
Zink	Keine Vergoldung, sondern ein schwarzer Niederschlag.
Blei	Wie voriges Resultat.
Zu zwei combinirte Metallen.	
Platin } Silber }	Vergoldung auf Silber.

Platin / Eisen	Langsame und schwache Vergoldung beid Metalle.
Platin / Zinn	Schwache Vergoldung beider Metalle.
Platin / Kupfer	Schnelle Vergoldung beider Metalle.
Platin / Zink	Schnelle Vergoldung des Platins und schw Niederschlag auf dem Zink.
Platin / Blei	Das vorige Resultat, nur noch entschiedener.
Silber / Eisen	Nach langer Zeit eine schwache Vergoldung.
Silber / Zinn	Schwache Vergoldung.
Silber / Kupfer	Schnelle Vergoldung des Kupfers und gute, langsame Vergoldung des Silbers.
Silber / Zink	Starke und schnelle Vergoldung des Silbers, sch zer Absatz auf dem Zink.
Silber / Blei	Dasselbe Resultat, nur noch entschiedener.
Eisen / Zinn	Beide Metalle vergoldet, das Eisen haltbar, das nur lose.
Eisen / Kupfer	Schnelle und starke Vergoldung des Eisens, di Kupfers wie gewöhnlich.
Eisen / Zink	Keine Vergoldung und schwarzer Absatz au Zink.
Eisen / Blei	Unmittelbare und schöne Vergoldung des E und schwarzer Absatz auf dem Blei.
Zinn / Kupfer	Schwache Vergoldung des Zinns und gewöh des Kupfers.
Zinn / Zink	Goldpurpur auf beiden Metallen.
Zinn / Blei	Dasselbe Resultat.
Kupfer / Zink	Vergoldung des Kupfers in stets zunehm Dicke.
Kupfer / Blei	Dasselbe Resultat.

Gut gereinigtes Kupfer Schlecht gereinigtes Kupfer	Auf ersterem eine ununterbrochen zunehmende Vergold.
Zink Blei	Schwache und lose, dem Blei anhängende Vergoldung; ausserdem Absatz eines schwarzen Pulvers auf beiden Metallen.

Hieran knüpfen sich noch die für praktische Anwendungen zu beobachtenden Bemerkungen, dass in dem Elkington'schen Bade vergoldetes Eisen den Goldüberzug wieder verliert, wenn man es mit Zink berührt, und dass vergoldetes Silber sich wieder entgoldet, sobald es auf den Boden des eisernen Topfes, in welchem man gewöhnlich vergoldet, fällt. Es wurden viele Uebelstände vermieden, wenn die Vergoldung in einem grossen Porcellangefässe vorgenommen wurde.

Aus dem Vorhergehenden findet man, dass man das Elkington'sche Bad sehr vielfältig zur Vergoldung anwenden kann; die Einfachheit dieses Verfahrens ist der Anwendung der elektrischen Säule bei andern bekannten Vergoldungsmethoden vorzuziehen.

XIX.

Aschenanalysen.

Es sind im Laboratorium zu Giessen die folgenden Aschen analysirt worden (Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. LVIII, S. 389).

Analyse der Asche von Spinacea oleracea, von Saalmüller.

	Directes Ergebniss in 100 Theilen.	Nach Abzug der unwesentlichen Bestandtheile.
Kali	19,34	23,43
Natron	20,33	24,63
Kalk	8,70	10,64
Bittererde	6,17	7,47
Eisenoxyd	1,74	2,10
Latus	56,28	68,27

Transport	56,28	68,27
Chlornatrium	10,57	12,81
Phosphorsäure	7,07	8,56
Schwefelsäure	3,67	4,44
Kieselsäure	4,86	5,88
Kohlensäure	7,41	—
Kohle etc.	10,07	—
	100,03	99,96.

I. *Aschenanalyse von Lolium perenne*, von Fleitmann

	Directes Ergebniss in 100 Theilen.	Nach Abzug der unw sentlichen Bestandth
Kali	27,94	30,09
Kalk	8,47	9,12
Bittererde	13,79	4,08
Eisenoxyd	1,44	1,05
Chlornatrium	5,29	5,79
Chlorkalium	8,75	9,39
Phosphorsäure	11,17	11,03
Schwefelsäure	3,52	23,79
Kieselerde	22,44	24,17
Kohlensäure	1,63	—
Kohle etc.	6,70	—
	101,14	100,01.

II. *Analyse der Asche von Lolium perenne* von einem andern Standorte, von Fleitmann.

	Directes Ergebniss in 100 Theilen.	Nach Abzug der un sentlichen Bestandth
Kali	8,23	9,71
Natron	13,22	15,60
Kalk	6,18	7,30
Bittererde	—	—
Eisenoxyd	1,89	2,23
Chlornatrium	17,32	20,46
Phosphorsäure	13,38	15,79
Schwefelsäure	2,56	3,92
Kieselsäure	22,03	26,00
Kohle etc.	15,12	—
	99,85	100,01.

Analyse von Scirpus lacustris aus der Lahn.

	Directes Ergebniss in 100 Theilen.	Nach Abzug der unwesentlichen Bestandtheile.
Kali	12,42	15,29
Kalk	5,94	7,31
Bittererde	2,09	2,57
Eisenoxyd	0,95	1,17
Chlornatrium	22,24	27,35
Chlorkalium	3,19	3,96
Phosphorsäure	7,69	9,46
Schwefelsäure	3,90	4,80
Kieselsäure	22,83	28,09
Kohle etc.	18,34	—
	99,59	100,00.

Analyse der Asche von Trifolium pratense,
von Horsford.

	Directes Ergebniss in 100 Theilen.	Nach Abzug der unwesentlichen Bestandtheile.
Kali	12,164	16,101
Natron	30,757	40,713
Kalk	16,556	21,914
Bittererde	6,626	8,289
phosphors. Eisenoxyd	0,506	0,670
Chlornatrium	3,573	4,730
Phosphorsäure	2,957	3,914
Schwefelsäure	0,801	1,063
Kieselsäure	1,968	2,605
Kohlensäure	22,930	—
Kohle etc.	1,244	—
	99,718	100,000.

XX.
Ammoniak im Boden.

In den nachstehenden Bodenarten, die im lufttrocknen Zustande angewandt wurden, nachdem sie längere Zeit an einem geschützten Orte gelegen hatten, fand Hr. Dr. Krocker folgenden Ammoniakgehalt, nachdem durch Absieben durch ein feines Sieb alle organischen Theile so gut als möglich entfernt waren. (Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. LVIII, S. 387.)

	Ammoniakgehalt in 100 Th. lufttrockner Substanz.	Spec. Gew.	Ammoniakgehalt e. Bodenschicht fester Subst. 0,25 M. tief auf 1 Hect. in Pfunden.
Thoniger Boden vor d. Düngung	0,170	2,39	20314
Thoniger Boden	0,163	2,42	19723
Ackerkrume eines Bodens von Hohenheim	0,156	2,40	18720
Untergrund desselben Feldes	0,104	2,41	12532
Thoniger Boden vor d. Düngung	0,149	2,41	17953
Thoniger Boden vor d. Düngung	0,147	2,41	17713
Zu Gerste bestellter Boden	0,143	2,44	17446
Thoniger Boden vor d. Düngung	0,139	2,41	16749
Lehmiger Boden	0,135	2,45	16537
Lehmiger Boden	0,133	2,45	16292
Nie gedüngte Erde aus Amerika	0,116	2,18	12644
Sandiger, nie bebauter Boden	0,096	2,50	12000
Ausgegrabene lehmige Erde	0,088	2,5	11000
Sandiger, nie bebauter Boden	0,056	2,51	7028
Fast reiner Sand	0,031	2,42	4045
Mergel	0,0988	2,42	11952
	0,0955		11552
	0,0768		9288
	0,0736		8904
	0,0579		7004
	0,0077		931
	0,0047		568

XXI.

Achilleïn und Achilläasäure.

Mit dem Namen *Achilleïn* bezeichnet Hr. Zanon (Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. LVIII, S. 21) einen eigenthümlichen Stoff aus *Achillea millefolium*.

Man kocht die Pflanze aus, neutralisirt die sauer reagirende Flüssigkeit mit Kalk, behandelt mit Thierkohle und verdampft zur Trockne. Das erhaltene Extract zieht man mit absolutem Weingeist aus und destillirt diesen ab. Der hier bleibende und mit Wasser aus der Retorte aufgelöste und zur Trockne verdampfte Rückstand ist das Achilleïn.

Es ist eine harte extractartige Masse von gelbbrauner Farbe und bitterem Geschmack, zieht Feuchtigkeit an und ist ohne Reaction auf Lakmus. In siedendem Weingeist ist es löslich, in kaltem nicht, in Aether ist es unlöslich.

Der Verf. fand diesen Körper begleitet von einer Säure, die er als eigenthümlich betrachtet und *Achilläasäure* nennt.

Man erhält sie, wenn man das Decoct der Pflanze mit Bleiessig fällt, in dem entstehenden Niederschlage an Blei gebunden. Dieser Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die isolirte Säure an Kali gebunden und in dieser Lösung des Kalisalzes durch Kohle filtrirt, hierauf wiederum als Bleisalz mit essigsaurem Blei zur Reinigung gefällt.

Zersetzt man diesen Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff und isolirt man die Säure, so erhält man sie rein.

Sie kann krystallisirt erhalten werden, ist bei 10° R. in zwei Theilen kaltem Wasser löslich, schmeckt sehr sauer und röthet stark Lakmus.

Sie giebt mit vielen Basen krystallisirbare Salze.

XXII.
Bildung der Cholesterinsäure aus Cholsäure.

Die interessanten Resultate, welche Redtenbacher bei Behandlung des Cholesterins und der Choloïdinsäure mit Salpetersäure erhielt, führten Hrn. A. Schlieper auf Liebig's Veranlassung dazu, auch die Cholsäure, die nach dem Verfahren der Hrn. Theyer und Schlosser dargestellt war, derselben Behandlung zu unterwerfen. (Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. LVIII, S. 375.)

In der Kälte wirkte die Salpetersäure nicht auf die Cholsäure, beim Erhitzen aber trat eine heftige Reaction und starkes Aufschäumen ein. Das Resultat der Einwirkung war dasselbe als das, welches Redtenbacher aus Choloïdinsäure und Cholesterin erhielt, nämlich Cholesterinsäure. Die Analyse des Silbersalzes bestätigte diese neben den übrigen Eigenschaften.

Es wurden erhalten:

Silberoxyd	57,72
Kohlenstoff	23,5
Wasserstoff	2,32.

Die Formel AgO, $C_8 H_4 O_4$ erfordert:

AgO	58,03
C_8	23,98
H_4	1,99
O_4	16,00
	100,00.

XXIII.
Chinoïdin.

Ueber den bisher unter dem Namen Chinoïdin bekannten Rückstand von der Bereitung des Chinins hat Liebig (Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. LVIII, S 351) eine Untersuchung angestellt. In der Absicht, diesen Körper zur Darstellung des Chinoleïns (Leukols v. Hoffmann) zu verwenden, wurde dasselbe mit starker Kalilauge destillirt. Es lieferte dabei eine so grosse Menge dieses Körpers als das reine Chinin. In Folge dieses merkwürdigen Verhaltens wurde dasselbe und das Chinoïdinplatinsalz analysirt, welches letztere nach der Formel:

$$Cl\,H,\ C_{20}\,H_{12}\,NO_2 + ClPt,$$

also wie das Chininplatinsalz zusammengesetzt war. Die Chinoïdinsalze wurden eben so wie das Chinin durch Gerbsäure gefällt. Es neutralisirte verdünnte Mineralsäuren und organische Säuren vollständig und wurde daraus durch Säuren gefällt. Den Versuchen des Verf. zufolge steht das Chinoïdin zum Chinin in demselben Verhältniss, als der nicht krystallisirbare Zucker zum krystallisirbaren, beide haben einerlei Atomgewicht und Zusammensetzung und liefern dieselben Zersetzungsproducte.

Verf. macht darauf aufmerksam, dass nach diesen Versuchen das Chinoïdin mit demselben Rechte als das Chinin gegen Wechselfieber angewandt zu werden verdiene, und führt mehrere bereits darüber gemachte Erfahrungen an, welche demselben eine fast noch bedeutendere Wirksamkeit beimessen.

XXIV.

Ueber arsensaure Ammoniaktalkerde.

Von

Levol.

(*Ann. de Chim. et de Phys. Tom. XVII, III. Sér. p.* 501.)

Diese Verbindung erhält man auf dieselbe Weise wie die entsprechende Verbindung mit Phosphorsäure, indem man ein Ammoniaktalkerde-Doppelsalz mit der Lösung der Arsensäure zusammenbringt, die man zuvor ebenfalls mit Ammoniak versetzt hat. Das Salz scheidet sich dann beim Schütteln in kleinen Krystallen aus und ist schwer löslich.

Bei einer Verdünnung von 1 Th. Arsensäure mit 56818 ammoniakalischem Wasser wurde dieselbe noch durch eine mit Ammoniak versetzte Lösung von schwefelsaurer Talkerde angezeigt.

Dieses Salz wurde zur Trennung der arsenigen Säure von der Arsensäure benutzt, indem erstere keine solche Verbindung mit der Talkerde und dem Ammoniak giebt. Sammelt man den aus einer Flüssigkeit gefällten Niederschlag und glüht man ihn bei Abhaltung aller reducirenden Mittel, so bleibt 2 MgO, AsO_5 = 55,74 Procent des reinen Salzes zurück, worin 41,02 Arsensäure enthalten sind. Die Formel der arsensauren Ammoniaktalkerde ist:

$$2\,MgO,\ NH_3\,AsO_5 + 10\,HO.$$

XXV.

[U]eber das Aequivalent des Chlors, des Silbers und des Kaliums.

Von

E. Maumené.

(*Ann. de Chim. et de Phys. III. Sér. Sept.* 1846.)

(Auszug.)

Die Abhandlung enthält nach einem Ueberblick dessen, was seit [B]erzelius über diesen Gegenstand geleistet ist, die nachstehen[d]en einzelnen Versuche des Verfassers.

Zuerst wurde die Zusammensetzung des Chlorsilbers durch [R]eduction mittelst Wasserstoffes unternommen. Das Chlorsilber [w]urde aus der Lösung von Silber in Salpetersäure mit Salzsäure [g]efällt, in einem Porcellantiegel getrocknet und geschmolzen, und [d]iese ganze Operation bei Kerzenlicht ausgeführt. Das erhaltene [C]hlorsilber war vollkommen farblos und durchsichtig.

Die Reduction des Chlorsilbers hat einige Schwierigkeiten. [D]as Gas dazu wurde aus Zink und verdünnter Schwefelsäure ent[w]ickelt, strich dann durch ein Gefäss mit Wasser, darauf durch [K]alilauge, dann durch zwei Liebig'sche Röhren mit Goldchlorid [u]nd zuletzt durch zwei grosse Röhren, die mit in Schwefelsäure [g]etränktem Bimsstein gefüllt waren. Als dann das Chlorsilber in [e]inem Platinschiffchen in ein schwer schmelzbares Glasrohr ge[b]racht wurde, verlief der Versuch durchaus exact. Bei An[w]endung von 6—8 Grm. musste das Feuer 12, 14, ja sogar 18 [S]tunden lang erhalten werden. Die beiden ersten Versuche wur[d]en isolirt angestellt, später wurden mehrere Schiffchen zugleich [h]inter einander in einen und denselben Gasstrom gestellt. Die [V]ersuche zeigen eine sehr grosse Uebereinstimmung.

No. I. 4,355 Grm. Chlorsilber gaben 3,281 Silber, Verlust 1,074.

No. II. 9,695 Grm. Chlorsilber gaben 7,303 Silber, Verlust 2,392.

No. III. 8,0305 Grm. Chlorsilber gaben 6,0505 Silber, Verlust 1,980.

No. IV. 4,903 Grm. Chlorsilber gaben 3,694 Silber, Verlust 1,209.

No. V. 6,205 Grm. Chlorsilber gaben 4,6745 Silber, Verlust 1,5305.

Hiernach verbinden sich mit 100 Theilen Silber:

1) 32,734 Chlor,
2) 32,754 „
3) 32,724 „
4) 32,729 „
5) 32,741 „

Dieses Resultat ist dem von Berzelius erhaltenen, von 32,75, fast gleich.

Bei Anwendung einer grösseren Quantität wurde aber die Silbermenge etwas grösser gefunden. Es gaben:

I. 28,278 Chlorsilber:
21,284 Silber und
6,994 Chlor.

II. 30,387 Chlorsilber:
22,872 Silber und
7,515 Chlor.

Hiernach kommen auf:

I. 100 Theile Silber 32,860 Chlor, und
II. „ „ „ 32,853 „

Im Mittel 32,8565, und dieses Resultat hält der Verfasser für genauer.

Das Aeq. des Silbers kann von dem des Kohlenstoffes, welches durch Dumas so genau bestimmt ist, abgeleitet werden, und hierzu können die organischen Silbersalze benutzt werden, so wie Aehnliches auch schon von Liebig und Redtenbacher geschehen ist.

Zu dem vorliegenden Zweck wurde das oxalsaure Silberoxyd benutzt. Um die Explosion bei seiner Zersetzung zu verhindern, wurde es mit Sand vermischt. Zu dem Ende wurden in einem

kleinen Kolben 100—150 Grm. ganz reiner und weisser Sand gebracht, von dem Ganzen das Gewicht genommen und nun der Sand in einem Achatmörser mit einer abgeschätzten Menge Salz gemischt und das Gemenge in den Kolben zurückgebracht; die Menge des Silbersalzes wurde unbestimmt genommen. Die Zersetzung wurde nun auf solche Weise ausgeführt, dass die entwickelte Kohlensäure vollkommen trocken in einem Kaliapparate aufgenommen werden konnte, und es wurde dieses Gas zuvor durch ein mit Kupferoxyd gefülltes Rohr getrieben, um geringe Mengen Kohlenoxydgas, welche sich bei der Zersetzung des Silbersalzes neben derselben entwickeln, in Kohlensäure zu verwandeln. Schliesslich wurde die Kohlensäure aus dem Kolben, in welchem die Zersetzung ausgeführt wurde, durch einen Luftstrom ausgetrieben und der Kolben wieder gewogen und hierdurch das rückständige Silber gefunden *).

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

Silber	14,299
Kohlensäure	5,835.

Hieraus ergiebt sich nach der Umsetzung von $AgO\ C_2O_3$ in $Ag + CO_2$ aus der Proportion $\frac{x}{550} = \frac{14,299}{5,835}$:

$$x = 1347,8.$$

Es ist dabei bemerkt, dass das oxalsaure Silber nicht völlig frei von salpetersaurem Silber erhalten werden konnte, und dass sich in Folge dessen eine geringe Menge rother Dämpfe zeigten. Bei einem zweiten Versuche wurden diese durch metallisches Kupfer, welches hinter das Kupferoxyd gelegt wurde, hinweggenommen; die Resultate waren nun folgende:

Silber	17,754
Kohlensäure	7,217.

Hieraus findet sich für das Aeq. Silber 1353,0.

*) Es ist nicht angegeben, in welchem Zustande der Trockenheit der Sand angewandt und somit dem nach der Zersetzung trockenen Sande vergleichbar wurde! D. Red.

Es wurde nun dasselbe Salz sehr lange mit heissem Wasser ausgewaschen und eine zweite Quantität desselben mit oxalsaurem Ammoniak und salpetersaurem Silber dargestellt und von dem letzteren zwei Proben verschiedener Bereitung angewandt.

Diese drei Versuche gaben:

I.	II.
11,550 Silber,	10,771 Silber,
4,703 Kohlensäure.	4,387 Kohlensäure.

III.
8,674 Silber,
3,533 Kohlensäure.

Hieraus berechnet sich das Aeq. des Silbers zu:

I.	II.	III.
1350,73	1350,3	1350,32.

Ohne Ausnahme zeigten sich bei der Zersetzung aller Producte rothe Dämpfe, die aber nach den nachfolgenden Resultaten als zu geringe Fehler verursachend angesehen wurden. Es wurde nämlich noch oxalsaures Silber aus der Lösung von reinem essigsaurem Silber mit Oxalsäure ausgefällt und dieses wie vorhin analysirt.

Es wurden gefunden 11,4355 Silber,
4,658 Kohlensäure.

Aeq. des Silbers = 1350,0.

Diese Uebereinstimmung mit den vorigen Resultaten wurde als dafür entscheidend betrachtet, dass die oben genannten Fehler keinen Einfluss auf das Resultat haben.

Es wurde nun ferner reines essigsaures Silber analysirt. Die Zersetzung wurde in einem Rohre, in welches eine ungewogene Menge des Salzes gebracht war, während fortwährend ein Luftstrom hindurchging, vorgenommen, übrigens wie vorhin mit Kupferoxyd die Essigsäure verbrannt und die trockne Kohlensäure gewogen. Hierbei wurden gefunden:

I.	II.	III.
8,083 Silber,	11,215 Silber,	14,351 Silber,
0,585 Kohlensäure.	9,135 Kohlensäure.	11,6935 Kohlensäure.

Aeq. des Silbers = 1350,23 = 1350,46 = 1349,99.

Das nochmals umkrystallisirte Salz gab:

IV.	V.
9,030 Silber,	20,227 Silber,
7,358 Kohlensäure.	16,475 Kohlensäure.

Aeq. des Silbers = 1349,96 = 1350,51.

Aus allen diesen Zahlen ist das Mittel = 1350,415.

Legt man diese Zahl zu Grunde, so findet man für Chlor, aus dem Chlorsilber nach dem vorhin bestimmten Verhältniss berechnet, aus der 1. Versuchsreihe Cl = 442,041.

Aus den beiden letzten Versuchen Cl = 443,669.

Berzelius und Marignac haben nun durch die Analyse des chlorsauren Kali's, des Chlorkaliums und des Chlorsilbers das Aequivalent des Chlors und des Silbers abgeleitet. Es stützt sich somit das Aequivalent des Chlors, so wie das des Silbers, auf die Analyse des chlorsauren Kali's, während in den vorher mitgetheilten das Aeq. des Silbers unmittelbar aus dem der Kohle abgeleitet ist.

Es wurde nun die Analyse des Chlorkaliums wiederholt. Hierbei wurden 1) aus 10,7000 Chlorkalium 20,627 Chlorsilber,

2) aus	10,5195	„	20,273	„
3) aus	8,5870	„	16,556	„
	29,8065		57,456	

erhalten.

Diese Zahlen geben eine procentische Zusammensetzung dieses Salzes, die nur wenig von denen von Berzelius und Marignac und Pelouze abweicht. Diese sind nämlich für:

100 Theile	Chlorkalium	192,40	Chlorsilber,	Berzelius,
„	„	192,35	„	Marignac,
„	„	192,19	„	Pelouze,
„	„	192,75	„	nach obigen Analysen.

Die etwas grössere Menge des Chlorsilbers schreibt der Verfasser dem Umstande zu, dass er geschmolzenes Salz anwandte, während seine Vorgänger krystallisirtes angewandt hatten. Bestimmt man nun das Aeq. des Kaliums aus den vorhin angegebenen Zahlen für Silber und Chlor, so findet man, unter Voraussetzung Ag = 1350,32 und Cl = 442,04:

Das Aeq. des Kaliums = 487,784.
Unter Annahme Cl = 443,669 = 487,004, während dieses
489,915 nach Berzelius,
488,857 nach Marignac u.
489,300 nach Pelouze beträgt.

Um nun zu entscheiden, welche dieser Zahlen der Wahrheit am nächsten komme, zersetzte der Verf. noch chlorsaures Kali. Die Zusammensetzung dieses Salzes bei Annahme von

Cl = 442,040
und K = 487,784

musste einen Rückstand von Chlorkalium, nach dem Glühen, hinterlassen, dessen Gewicht = 60,780 für 100 Theile chlorsaures Salz beträgt. Marignac fand nun 60,780 und 60,839, was nur $\frac{1}{1031}$ mehr beträgt.

Als nun aber auch dieselbe Analyse, die Zersetzung des chlorsauren Kali's, wiederholt wurde, zeigte es sich, dass die erhaltenen Resultate einen geringeren Rückstand als der von Marignac erhaltene ergaben, wovon der Grund in der Verschiedenheit des während der Dauer der Zersetzung übergespritzten Salzes gesucht werden soll, die, wie im Folgenden mitgetheilt ist, berücksichtigt werden muss. Da nämlich die zu Anfang der Operation überspritzenden Partikeln chlorsaures Kali, die gegen Ende derselben aber Chlorkalium sind, so darf man die Gesammtmenge des mit fortgerissenen Salzes, die in geeigneten Apparaten aufgefangen wurde, nicht als Chlorkalium berechnen. Sie wurde nach einem vorläufigen Versuche als aus fast gleichen Theilen Chlorkalium und chlorsaurem Kali bestehend angesehen. Unter dieser Annahme waren die Resultate die nachfolgenden:

21,067 trocknes und reines chlorsaures Kali gaben:
12,799 geschmolzenes Chlorkalium und
0,009 übergespritzte Salze, die als aus 0,0045 chlorsaurem Salz und eben so viel Chlorverbindung bestehend angenommen wurden.

Hiernach wäre die wirklich zersetzte Menge des chlorsauren Salzes = 21,067 — 0,0045 = 21,0625 und die des rückständigen Chlorkaliums = 12,799 + 0,0045 = 12,8035.

Berechnet man hieraus den Rückstand von Chlorkalium für 100 Theile chlorsaures Salz, so erhält man: I. 60,788
Auf gleiche Weise angestellt, gaben weitere
Versuche: II. 60,790
III. 60,793
IV. 60,791
V. 60,785
VI. 60,795
VII. 60,795
Im Mittel 60,791.

Diese Resultate sind sämmtlich ein wenig niedriger als die von Berzelius, Marignac und Pelouze, und ein wenig höher als das aus den obigen Analysen abgeleitete Verhältniss, welches 60,780 betrug und dem so eben berechneten Mittel sehr nahe liegt.

Vergleicht man nun mit den gefundenen Zahlen die nachstehenden Multipla von 6,25, so findet man:

Die gefundenen Atomgewichte.

Chlor = 443,669
Kalium = 487,004
Silber = 1350,322.

Multipla von 6,25.

Chlor = 443,75 = 71 . 6,25
Kalium = 487,50 = 78 . 6,25
Silber = 1350,00 = 216 . 6,25.

XXVI.

Ueber salpetersaure und salpetrigsaure Salze.

Von

Ch. Gerhardt.

(*Ann. de Chim. et de Phys. III. Sér. T. XVIII, p.* 179.)

Die vorliegenden Mittheilungen sollten ursprünglich nur einen Theil einer weitern Arbeit, die ich über diese Salze unternommen hatte, ausmachen; an der Ausführung durch andere Umstände verhindert, musste ich mich entscheiden, die bisherigen Resultate in Folgendem mitzutheilen.

Salpetersaures Kupfer *).

Graham hat vor einiger Zeit eine Theorie der basischen Salze entwickelt, die sich auf die Zusammensetzung des bas. salpetersauren Kupfers stützt. Dieses Salz ist nach Graham:

$$3\,Cu_2O,\ N_2O_5,\ H_2O.$$

Wenn man damit das neutrale Salz Cu_2O, N_2O_5, $3H_2O$ vergleicht, so sind in dem basischen nach Graham die 3 Aeq. Wasser durch Kupferoxyd vertreten.

Meinen Versuchen zufolge ist die Zusammensetzung dieses Salzes nicht ganz so, als Graham sie annimmt.

Man erhält das bas. salpetersaure Kupferoxyd stets von derselben Zusammensetzung, mag man es durch Erhitzen des krystallisirten salpetersauren Salzes oder durch Fällen mit nicht überschüssigem Ammoniak darstellen. Nach Graham's Formel müssen 100 Theile Salz geben:

Kupferoxyd	65,5
Wasser	4,9.

Graham hat das Kupferoxyd durch einen einzigen Versuch ermittelt.

---

*) Bei Gerhardt ist $Cu_2 = Cu$,
$Pb_2 = Pb$,
$Na_2 = Na$.

Folgendes sind meine Bestimmungen:

I. 0,647 bas. salpetersaures Salz, bei 100° getrocknet und urch Schmelzen des krystallisirten salpetersauren Salzes erhalen, gaben 0,418 Kupferoxyd.

II. 0,480 einer andern Bereitung durch Schmelzen, aber bei 150° getrocknet, gaben 0,318 Kupferoxyd.

III. 0,621 einer dritten Bereitung und über metall. Kupfer ersetzt, gaben 0,075 Wasser.

IV. 0,863, mit nicht überschüssigem Ammoniak gefällt und ei 250° getrocknet, gaben 0,573 Kupferoxyd.

V. 0,388 des vorigen Salzes, aber bei 100° getrocknet, gaben ,257 Kupferoxyd.

VI. 1,037, mit so viel Ammoniak, dass ein Theil wieder auf-elöst wurde, gefällt, gaben 0,687 Kupferoxyd.

VII. 1,749 dieses Salzes, durch Fällen bereitet, gaben, bei 00° getrocknet, 0,213 Wasser.

VIII. 1,1595, durch Schmelzen des krystallisirten, geschmolenen Salzes bereitet und bei 150° getrocknet, gaben 0,138 Vasser.

Diese Analysen geben für die Zusammensetzung des bas. saletersauren Salzes:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Kupferoxyd	66,1	66,2	—	66,2	66,2	66,2	—	—
Wasser	—	—	11,8	—	—	—	12,0	11,9.

Nach diesen Resultaten hat das bas. salpetersaure Kupferoxyd nicht die Formel, welche Graham dafür annimmt. Seine Zusammensetzung ist:

$$4\,Cu_2O,\ N_2O_5,\ 3\,H_2O.$$

Oder nach meiner Bezeichnungsweise: $N{}^{H_3}_{Cu_4}O_6$, welche Formel erfordert:

Kupferoxyd	66,2
Wasser	11,4.

Die Theorie Graham's bestätigt sich daher nicht durch die Thatsachen. Es ist zu bemerken, dass das bas. Salz sein Was-

ser nicht anders verliert als unter gleichzeitiger völliger Zersetzung. In dieser Beziehung gleicht es dem neutralen Salze, welches sein Wasser auch nicht vollständig im leeren Raume verliert. Es ist bekannt, dass es zwei salpetersaure Salze giebt: das eine ist blass blau und entspricht in seiner Zusammensetzung dem basischen Salze; das andere, in dunkelblauen Prismen, enthält weniger Wasser und ist das gewöhnliche salpetersaure Salz. In dem letztern vermuthet Graham die Hälfte des Wassers, welches die helleren Krystalle enthalten. Man hat nach der binären Betrachtungsweise:

Für die helleren Krystalle $Cu_2 O, N_2 O_5 + 6$ Aq.
Für die dunklen „ $Cu_2 O, N_2 O_5 + 3$ Aq.

Die erstere Formel ist richtig, die zweite scheint es mir nicht zu sein, sie fordert 33 Proc. Kupfer und ich fand:

I. 0,99 Grm. krystallisirtes Salz, zwischen vielfachem Fliesspapier ausgepresst, gaben beim Glühen 0,309 Kupferoxyd = 31,2 Procent.

II. 1,5335 Krystalle anderer Bereitung gaben 0,4785 Kupferoxyd = 31,2 Procent.

III. Indem ich fürchtete, dass ein Rückhalt von Feuchtigkeit die Ursache jener Verminderung sei, schmolz ich dasselbe salpetersaure Salz in einem Rohre; das Salz erstarrte zu einer festen Masse von strahligem Gefüge, wovon 1,101 Salz 0,348 Oxyd = 31,6 Procent Oxyd gaben. Ich erreichte die Menge von 33 Proc., die nach der Formel Graham's erfordert wird, nicht.

Es scheint mir hiernach erwiesen, dass die dunkelblauen Krystalle nicht die Hälfte des Wassers des hellblauen Salzes, sondern nur ein Drittel desselben enthalten.

Die Formel wäre demnach: $Cu_2 O, N_2 O_5 + 4$ Aq.

Diese Formel erfordert 30,7 Proc. Oxyd, und da dieses Salz etwas Wasser leicht verliert, so erklärt sich daraus mein gefundener geringer Ueberschuss von Oxyd.

Das wasserfreie salpetersaure Kupferoxyd existirt nicht. Die übrigen salpetersauren Salze der Magnesiareihe verhalten sich eben so. Hieraus muss man schliessen, dass das Wasser dieser Salze zum Typus gehört und nicht blos Krystallwasser ist. Dieser Typus wäre dann dreibasisch und correspondirt den gewöhn-

lichen phosphorsauren Salzen, während die wasserfreien salpetersauren Salze K, Na, Ba, Ag, Pb den metaphosphorsauren analog sind. Ein Umstand spricht hierfür, die Salze der Magnesiareihe reagiren sauer, sie stellen daher sehr wohl die sauren Salze des dreibasischen Typus $N (H_2 M) O_4$ dar. Es existirt ferner ein erheblicher Unterschied zwischen den wasserfreien salpetersauren Salzen, die man metasalpetersaure nennen könnte, und denen der Magnesiareihe, im Verhalten beim Erhitzen; die ersteren verwandeln sich in salpetrigsaure Salze und geben Sauerstoffgas, die letzteren lassen Salpetersäure entweichen und hinterlassen Oxyd. Dieses sind gewiss eben so scharfe Unterschiede als diejenigen, welche metaphosphorsaure Salze von den gewöhnlichen phosphorsauren unterscheiden.

Auch das salpetersaure Quecksilber gehört zu dieser Abtheilung der dreibasischen Salze. Wenn man nach meiner Bezeichnungsweise das Quecksilberoxydul $Hg_4 O$ (also das Aeq., so wie es gewöhnlich genommen wird, halbirt) und das Oxyd $Hg_2 O$ schreibt, so ist in den Salzen H durch Hg in den Oxydsalzen und durch Hg_2 in den Oxydulsalzen ersetzt. Um es deutlicher zu machen, setze man $Hg = Hg\,\alpha$ und $Hg_2 = Hg\,\beta$, so hat man:

Salpetersaures Quecksilberoxydul $= N (H\, Hg_2\, \beta) O_4$,
krystallisirtes Oxydsalz $= N (H\, Hg_2\, \alpha) O_4$.

Man kann sie wie die Salze der Magnesiareihe nicht wasserfrei darstellen.

Wendet man dieselbe Bezeichnungsweise auf das kürzlich von Brooks analysirte Salz an, so findet man, dass es zu demselben Typus gehörig und folgendermaassen ausgedrückt werden kann:

$$N (Hg\, \beta\, Hg\, \alpha_2) O_4.$$

Das basisch-salpetersaure Kupferoxyd entsteht auch durch Fällen mit Ammoniak. Diese Bildungsweise eines basischen Salzes ist allgemeiner, als man es glaubt, indessen kann man auch auf folgende Weise reines Hydrat erhalten. Nachdem man das basische Salz gefällt und ausgewaschen hat, digerirt man es mit ätzendem Ammoniak. Hierbei bildet sich aus $\frac{1}{4}$ des Kupfers neutrales salpetersaures Ammoniak, während die drei andern direct als Kupferoxydhydrat zurückbleiben und eine geringe Menge von Ammoniak zurückhalten, die man durch Trocknen bei

130° entfernen kann; das Hydrat, welches anfangs blau ist, bleibt dann zurück.

0,964 dieses Hydrats gaben 0,7845 Kupferoxyd oder 81,3 Procent.

Die Formel Cu HO erfordert 81,6 Procent.

Salpetersaures Bleioxyd.

Man nimmt gewöhnlich verschiedene basische salpetersaure Bleioxydsalze an. Nach meinen Versuchen existiren nur zwei und die übrigen sind Gemenge dieser beiden.

A. Basisches Salz erhält man, wenn man Bleiglätte mit neutralem salpetersaurem Bleioxyd kocht, oder wenn man Ammoniak zu der Lösung des letzteren Salzes giesst und den entstehenden Niederschlag in kochendem Wasser löst. Es setzt sich dann in Gestalt feiner Nadeln ab.

I. 2,2 Grm. des mit Bleiglätte dargestellten Salzes gaben nach zweimaligem Umkrystallisiren bei 100° 1,718 Bleioxyd.

II. 2,694 desselben Salzes, nochmals umkrystallisirt, gaben 2,102 Oxyd.

III. 1,2975 Salz, mit Ammoniak dargestellt, gaben 0,041 Wasser.

IV. 1,413 desselben Salzes gaben 1,104 Bleioxyd.

In Procenten:

	I.	II.	III.	IV.
Bleioxyd	77,7	78,0	—	77,8
Wasser	—	—	3,3	—

Diese Zusammensetzung stimmt mit den schon früher von Péligot und Pelouze angegebenen Formeln.

Bei 200—230° entwickelt dieses basische Salz Wasser, welches nicht sauer reagirt; man kann es sogar bis auf 250° erhitzen, ohne dass es salpetrige Dämpfe entwickelt. Der Rückstand behält die Form der Krystalle bei und löst sich in Wasser unter Wiedererzeugung des wasserhaltigen Salzes.

1,4845 eines auf solche Weise wiedererzeugten Salzes gaben 1,104 Bleioxyd oder 78 Proc. Bleioxyd.

Das bei 230° getrocknete hat daher die Zusammensetzung nach Berzelius und Chevreul.

Das krystallisirte Salz würde nach der üblichen Bezeichnungsweise zu schreiben sein: $2\ Pb_2O,\ N_2O_5,\ H_2O$.

Diese Formel erfordert 78,0 Bleioxyd
und 3,2 Wasser.

Da das Wasser hier so fest gebunden ist, dass es eine Tempe-
ur von 100° aushält und erst bei höherer Temperatur entweicht,
ist klar, dass dieses basische Salz als ein neutrales desselben
sischen Typus angesehen werden kann; es würde dem neutral.
sphorsauren Natron entsprechen:

$N\,(H\,Pb_2)\,O_4$	$P\,(N\,Na_2)\,O_4$
Bas. salpeters. Blei.	Bas. salpeters. Natron.

Durch Austrocknen verwandelt es sich dann in ein wasser-
es, den pyrophosphorsauren Salzen entsprechendes Salz und es
nur ein Unterschied in der Stabilität unter den phosphorsauren
d salpetersauren Salzen.

B. Basisches Salz. Dieses entspricht dem basischen salpeter-
uren Kupferoxyd, das ich oben beschrieben habe. Man kann
auf folgende Weise krystallisirt und von constanter Zusammen-
tzung erhalten.

Man fällt das neutrale salpetersaure Bleioxyd durch einen
berschuss von Ammoniak, filtrirt und wäscht, um das vorige
sische Salz aufzulösen. Nach hinlänglich lange fortgesetztem
Waschen ist der Rückstand gelb und körnig und zeigt sich unter
dem Mikroskope als aus rechtwinkligen Tafeln bestehend. Man
wäscht diesen Rückstand mit einem durch sehr wenig Salpeter-
säure etwas angesäuerten Wasser, um eine Beimengung von ein
wenig kohlensaurem Bleioxyd zu verhüten. Bei 100° getrocknet,
ab dieses basische Salz die folgenden Resultate:

I. 2,404 Grm. Substanz gaben 2,039 Bleioxyd.
II. 0,8735 einer zweiten Bereitung gaben 0,739 Oxyd.
III. 1,357 dritter Bereitung gaben 1,147 Oxyd.
IV. 1,613 Substanz gaben 0,092 Wasser.

	I.	II.	III.	IV.
Bleioxyd	84,8	84,6	84,6	—
Wasser	—	—	—	5,6.

Die Formel $N\,(H_3\,Pb_4)\,O_6$ oder $N_2\,O_5$, $4\,Pb_2\,O$, $3\,H_2O$ er-
rt:

Bleioxyd	84,7
Wasser	5,1.

Mit Ammoniak erhitzt, verwandelt es sich in Hydrat, und wenn man lange genug sieden lässt, so wird die Masse röthlich; auch durch blosses Waschen mit ammoniakhaltigem Wasser erhält man diese Umsetzung.

Bei der Analyse verschiedener anderer basischer salpetersaurer Bleisalze konnte ich kein constantes Resultat erhalten, und ich bin jetzt überzeugt, dass diese alle nur Gemenge von den beiden unter *A* und *B* genannten Salzen sind.

Untersalpetersaures Bleioxyd.

Wenn man neutrales salpetersaures Bleioxyd mit metallischem Blei kocht, so erhält man ein in orangegelben Schuppen krystallisirtes Salz, welches man als eine Verbindung von salpetrigsaurem Bleioxyd oder als untersalpetersaures Bleioxyd betrachten kann:

$$N_2\,H_2\,Pb_2\,O_7 = \begin{cases} N_2\,O_5\,2\,Pb_2\,O,\ H_2\,O \\ N_2\,O_3\,2\,Pb_2\,O,\ H_2\,O. \end{cases}$$

I. 0,91 des in orangefarbenen Schuppen krystallisirten und durch Erhitzen gleicher Aeq. Blei und salpetersauren Bleioxyds bei 80° erhaltenen Salzes gaben, bei 100° getrocknet, 0,876 Bleioxyd = 80,3 Procent, d. h. genau die nach der Formel erforderliche Menge.

II. Salz einer zweiten Bereitung gab aus 1,771 Substanz 1,424 oder 80,4 Procent Oxyd.

III. Durch Glühen von salpetersäurem Blei erhaltene Untersalpetersäure leitete ich in Wasser, worin Bleiglätte aufgeschlämmt war. Ich erhielt eine gelbe Flüssigkeit, die sauer war. Nach dem Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit schieden sich ähnliche orangegelbe Schuppen aus.

0,433 dieser Krystalle gaben 0,3465 oder 80 Procent Bleioxyd.

IV. Es wurde ein Theil der Lösung des vorigen mit einer ungenügenden Menge Ammoniak gefällt und der gelbe Niederschlag in heissem Wasser aufgelöst. Dieses hinterliess eine geringe Menge eines weissen Körpers, setzte beim Erkalten aber dasselbe gelbe Salz ab als die vorige Lösung, denn es gaben 1,708 Salz 1,364 = 80 Procent Bleioxyd.

Dieses zuerst von Péligot erhaltene Salz kann daher unmittelbar durch salpetrige Dämpfe und Bleioxyd erhalten werden, es ist aber von schwacher Constitution und kann nicht durch Wechselzersetzung weitere Verbindungen von demselben Typus geben. Beim Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu der gelben Flüssigkeit, die durch Einleiten der salpetrigen Dämpfe in das mit Bleioxyd beladene Wasser entstanden war, bildete sich sogleich ein reichlicher Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löste und in schönen gelben Nadeln krystallisirte.

0,355 im Wasserbade getrocknetes Salz gaben 0,249 Silber = 70,1 Procent. Das salpetrigsaure Silber aber enthielt genau 70,1 Procent Silber. Es scheint daher kein untersalpetersaures Silber zu existiren.

Das im Vorigen Enthaltene zeigt daher:

1) Dass das bas. salpetersaure Kupferoxyd die Formel $N (Cu_4 H_3) O_6$ oder $N_2 O_5$, $4 Cu_2O$, $3 H_2O$ habe.

2) Dass zwei basische Salze von salpetersaurem Bleioxyd existiren:

$$N (Pb_2 H) O_4 \text{ und } N (Pb_4 H_3) O_6, \text{ oder}$$
$$N_2 O_5, 2 Pb_2 O, H_2O \text{ und } N_2 O_5, 4 Pb_2 O, 3 H_2O.$$

3) Dass die Zusammensetzung des untersalpetersauren Bleioxyds nach Péligot die richtige ist.

XXVII.

Ueber die Verbindungen des Stickstoffes mit Phosphor.

Von

Ch. Gerhardt.

(*Ann. de Chim. et de Phys. III. Sér. T. XVIII, p.* 188.)

(Auszug.)

Man nimmt bisher zwei Verbindungen des Phosphors mit Stickstoff an. Die eine, PN_2, bildet sich nach H. Rose, indem man das ammoniakalische Phosphorchlorür, und nach Liebig und Wöhler ebenfalls, indem man das ammoniakalische Phosphorchlorid der Hitze aussetzt.

Den zweiten Phosphorstickstoff erhielten letztere Chemiker durch Behandlung des Productes, welches durch die Einwirkung des Ammoniaks auf das Phosphorchlorid entsteht, mit Wasser und betrachten es als ein Hydrat des vorigen Phosphorstickstoffes nach der Formel $PN_2 + H_2O$ *).

Unter den Reactionen dieser Phosphorverbindungen ist eine, welche, wenn jene Formeln richtig sind, sehr complicirt erscheint, nämlich die Umwandlung dieser Phosphorverbindungen in phosphorsaure Salze und Ammoniak, wenn Kali darauf einwirkt. Wenn sich aller Phosphor in Phosphorsäure und aller Stickstoff in Ammoniak verwandelt, so findet man in jenen Formeln nicht alle nothwendigen Elemente enthalten, denn aus PN_2 und H_2O oder KHO kann man niemals phosphorsaures Salz und Ammoniak erzeugen, es wird stets eine gewisse Quantität Wasserstoff fehlen:

$$PN_2 + 4\,H_2O + H = PH_3O_4 + 2\,NH_3.$$

Andererseits erscheint dann auch die Wirkung des Ammoniaks auf die Phosphorchloride befremdend, denn es müsste sich dabei Wasserstoff entwickeln:

---

*) Es ist hierbei und bei den übrigen Formeln daran zu erinnern, dass Gerhardt die Aequivalente halbirt. D. Red.

$$P\,Cl_5 + 2\,NH_3 = PN_2 + 5\,H\,Cl + H,$$

oder eine eigenthümliche Wasserstoffverbindung erzeugen.

In dem Folgenden sind Versuche mitgetheilt, welche über die Zusammensetzung dieser Körper eine andere Ansicht geben.

Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorchlorid.

Chlorophosphamid. Lässt man trocknes Ammoniakgas über Phosphorchlorid streichen, welches man in ein langes Rohr gebracht hat, so erhitzt sich das Chlorid beträchtlich, es entwickelt sich viel Salzsäure und das Chlorid verwandelt sich in ein weisses Pulver. Hierbei verbindet sich offenbar Wasserstoff aus dem Ammoniak mit Chlor aus dem Phosphorchlorid und die gebildete Salzsäure verbindet sich mit einem Theile Ammoniak zu Salmiak oder sie entweicht gasförmig. Der Rest der Elemente bleibt, zu Chlorophosphamid verbunden, übrig.

Dieses kann man zwar nicht isoliren, es bleibt, mit Salmiak gemengt, im Rohre zurück und dieses Gemenge ist das, was man Phosphorchloridammoniak genannt hat. Ueber die Natur dieses Körpers kann man daher nur durch seine Reactionen Aufschluss erhalten. Diesen zufolge muss seine Zusammensetzung sein:

$$PN\;H_4\,Cl_3.$$

Bei der Bereitungsweise des Chlorophosphamids findet man Schwierigkeiten, um das Phosphorchlorid völlig zu sättigen. Man muss die entstehende Verbindung mehrere Male zerreiben und von Neuem mit Ammoniak behandeln, bis sie kein Ammoniak mehr absorbirt.

Vertheilt man nun diese weisse Masse in Wasser, so wird dasselbe sehr bald durch Salzsäure sauer und man findet von diesem Moment an Salmiak in der Flüssigkeit. Die Masse wird nun so lange ausgewaschen, bis das Wasser mit salpetersaurem Silber keinen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag mehr giebt, wozu ein sehr lange fortgesetztes Auswaschen nöthig ist. Auch löst das Wasser ein wenig Phosphorsäure daraus auf.

Auch kann man, um schneller zu verfahren, das Product mit sehr verdünnter Kalilauge, dann mit verdünnter Salpetersäure und schliesslich mit Wasser auskochen.

Man erkennt die Reinheit dieses Productes, indem man es in

einem Glasröhrchen erhitzt. Wenn es ganz rein ist, so giebt es beim Erhitzen keinen Salmiak als Sublimat mehr. Im Wasserbade getrocknet, stellt dieser Körper ein weisses Pulver dar, welches geschmacklos ist und dessen Zusammensetzung auf folgende Weise ermittelt wurde.

Um den Phosphor zu bestimmen, wurde die Substanz mit gepulverter Bleiglätte, durch Glühen des salpetersauren Bleioxyds erhalten, gemengt, hierauf das Ganze mit Salpetersäure befeuchtet, eingetrocknet und ausgeglüht.

Der Ueberschuss an Gewicht der Bleiglätte musste Phosphorsäure sein. Der Wasserstoff wurde durch eine Elementaranalyse mit Kupferoxyd bestimmt.

Der Stickstoff wurde durch Glühen mit Natronkalk als Ammoniak bestimmt und zur bequemern Operation die zu verbrennende Substanz mit Zucker gemischt. Es gaben:

I. 0,6535 Substanz, mit Salpetersäure und Bleioxyd behandelt und geglüht, 0,596 Phosphorsäure.

II. 0,425 Substanz anderer Bereitung gaben 0,384 Phosphorsäure.

III. 0,466 Substanz gaben 0,160 Wasser.

IV. 0,6085 Substanz neuer Bereitung gaben 0,214 Wasser.

V. 0,002 Substanz gaben 0,220 Wasser.

VI. 0,4055 Substanz gaben 2,330 Platinsalmiak.

VII. 0,275 Substanz gaben 1,560 Chlorplatinsalmiak.

In Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Phosphor	40,5	40,2	—	—	—	—	—
Wasserstoff	—	—	3,8	3,9	4,0	—	—
Stickstoff	—	—	—	—	—	34,8	35,2.

Hieraus ergiebt sich:

P	= 200,00	40,5
H_3	= 18,75	3,8
N_2	= 175,00	35,4
O	= 100,00	20,3
	493,75	100,0.

Dieses Product erhält künftig den Namen *Phosphamid.* Bringt man es befeuchtet in ein an einem Ende geschlossenes Glasrohr und erhitzt man darauf plötzlich, so regenerirt sich Ammoniak und Phosphorsäure, welche letztere mit den Eigenschaften der Metaphosphorsäure zurückbleibt. Die Metamorphose des Phosphamids unter dem Einflusse der Wärme kann auf folgende Weise klar gemacht werden:

$$PH_3\,N_2\,O + 2\,H_2\,O = PH\,O_3,\ 2\,NH_3.$$

Vergleicht man die Formel des Phosphamids mit der des phosphorsauren Ammoniaks, so findet man die Elemente des neutralen phosphorsauren Ammoniaks — drei Aeq. Wasser:

$$PH_3\,O_4 - 2\,NH_3 = PH_3\,N_2\,O.$$

Da die metaphosphorsauren Salze sich durch Wasseraufnahme in phosphorsaure Salze verwandeln, so scheint der Name Phosphamid nicht unpassend; ausserdem kann dieser Körper direct in phosphorsaures Salz verwandelt werden, wenn man schmelzendes Kali darauf einwirken lässt. Es entwickelt sich dabei Ammoniak und es bildet sich dreibasische Phosphorsäure.

Das neutrale phosphorsaure Ammoniak giebt, wenn es erhitzt wird, ein Aeq. Ammoniak ab und verwandelt sich in saures phosphorsaures Salz. Ganz auf ähnliche Weise verwandelt sich das Phosphamid in Biphosphamid.

Erhitzt man, vor Luft geschützt, z. B. in einem unten geschlossenen Glasrohre, das Phosphamid, so verliert dieses die Hälfte seines Stickstoffes und seinen ganzen Wasserstoff in Form von Ammoniak, ohne sein Aeusseres wesentlich zu ändern. Das dazu verwandte Phosphamid muss aber sehr gut getrocknet sein; die geringste Menge Feuchtigkeit giebt sich beim Erhitzen durch das Erscheinen geschmolzener Metaphosphorsäure zu erkennen.

I. 0,592 dieser Substanz gaben 0,675 $P_2\,O_5$.
II. 0,625 Substanz anderer Bereitung gaben 0,725 P_2O_5.
III. 0,404 Substanz gaben 1,403 Platinsalmiak.

Oder:

	I.	II.	III.
Phosphor	50,8	50,4	—
Stickstoff	—	—	22,4.

P =	200,0	51,6
N =	87,5	22,6
O =	100,0	25,8
	387,5	100,0.

Erhitzt man das befeuchtete Biphosphamid in einem Glasrohre plötzlich, so regenerirt sich Ammoniak. Erhitzt man es in schmelzendem Kalihydrat, so bildet sich dreibasisches phosphorsaures Salz und Ammoniak:

$$PNO + 2\,H_2\,O = PHO_3,\ N\,H_3,$$
$$PNO + 3\,K\,HO = PK_3O_4 + N\,H_3.$$

Das Biphosphamid ist Ammoniakbiphosphat — 2 Aeq. Wasser; es ist pulverförmig, geschmacklos und geruchlos. Dieses letztere Amid verdient Beachtung, weil es das erste ist, welches keinen Wasserstoff weiter neben sich in seiner Verbindung hat.

Phospham. Es wurde über trocknes und destillirtes Phosphorchlorid Ammoniak geleitet, die Masse wiederholt zu Pulver gebracht und von Neuem mit Ammoniak behandelt, dann bis zum Rothglühen erhitzt und eine Viertelstunde lang rothglühend erhalten. Es entwich Salmiak und, was zu bemerken ist, Salzsäure. Der Rückstand ist Phospham und nicht Phosphorstickstoff.

I. 0,3795, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,023 Wasser.

II. 0,440 desselben Productes, mit Bleioxyd geglüht, gaben 0,035 Wasser.

III. 0,506 einer andern, länger in einem Ammoniakgasstrom geglühten Substanz gab mit Kupferoxyd 0,040.

IV. 0,533 desselben Productes gaben mit Bleioxyd und Salpetersäure 0,050.

In Procenten:

	I.	II.	III.	IV.
Phosphor	—	—	—	50,4
Wasserstoff	0,67	0,88	0,88	—

Die Formel P H N_2 erfordert:

P =	200,00	52,5
H =	6,25	1,5
N_2 =	175,00	45,9
	381,25	100,0.

Durch weitere Analysen konnte hierbei nichts erreicht werden, da schon bei der Bereitung die Feuchtigkeit nicht vollständig abgehalten werden kann und somit auch die Bildung von Biphosphamid in Glühungsproducten nicht verhütet werden konnte.

Die Zusammensetzung wurde indirect auf folgende Weise festgestellt. Es wurde befeuchtetes Phospham wie die beiden vorhergehenden Phosphamide behandelt, um es in Metaphosphorsäure und Ammoniak zu verwandeln.

Eine geringe Menge Chlor, die es noch beigemengt enthält, entweicht dabei als Salmiak, kann aber vernachlässigt werden. Es bildet sich auf dieselbe Weise aus

$$P\,HN_2 + 3\,H_2\,O = P\,HO_3,\ NH_3 + NH_3,$$

d. h. Phosphorsäure und Ammoniak.

Die Formel $P\,HN_2$ ist aber die einzig zulässige, und die Abweichungen der Analysen von den nach dieser Formel berechneten Mengen ist durch unvermeidliche, geringe Quantitäten Biphosphamid, welche sich dem Phospham beimengen, zu erklären, auch gilt dieses für die von H. Rose früher über den Phosphorstickstoff angestellten Versuche, um die Abweichungen seiner Resultate zu erklären.

Ausserdem ist das erhaltene Phospham auch noch leicht mit etwas Chlorophosphamid verunreinigt.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich nun, dass der vermeintliche Phosphorstickstoff nicht existirt, er ist ein Gemenge

1) von Biphosphamid,

2) von Phospham,

3) von einem chlorhaltigen Körper, der zwar nicht isolirt werden konnte, aber in Berührung mit Wasser sich in Salmiak und Phosphamid verwandelt. Um das Phospham $P\,HN_2$ rein zu haben, sind 2 Bedingungen erforderlich: es muss 1) die Einwirkung des Ammoniaks auf das Phosphorchlorid vollständig sein, und 2) alle Feuchtigkeit abgehalten werden.

XXVIII.

Einwirkung von Säuren auf die Holzfaser.

Mulder giebt in den *Scheik. Onderz. III. Deel*, 3. *St. S.* 336 über die Producte der Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Holzfaser folgende Mittheilungen.

Die nachstehenden Stoffe wurden mit rauchender Salpetersäure übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur 4 Tage sich selbst überlassen. Unter Entwickelung von Stickoxydgas wurden die dieser Behandlung unterworfenen Körper gallertartig. Sie wurden darauf in Wasser geworfen und gut ausgewaschen, dann mit Ammoniak übergossen, wodurch sie sich, mit Ausnahme von Papier, sehr gelb färbten. Als sie nun wiederum mit Wasser ausgewaschen wurden, bildeten sie eine farblose Gallerte, worin man mit Hülfe des Mikroskops deutlich Zellen bemerken konnte. Diese Masse wurde dann vor der Analyse noch mit Weingeist ausgekocht. Bei 100° verloren nach halbstündigem Trocknen:

Eichenholz		0,956
	bei 110°	0,006
	„ 120°	0,000
	„ 130°	0,000
	„ 140°	0,005, gab saure Dämpfe und färbte sich braun.

Flachs	bei 100°	0,756
	„ 110°	0,003
	„ 120°	0,000
	„ 130°	0,000
	„ 140°	gab saure Dämpfe und wurde braun.

Es gaben ferner 0,387 *Eichenholz* 0,006 Asche.

I. 0,579 — 9 = 0,570 desselben gaben 0,911 Kohlensäure und 0,307 Wasser.

II. 0,487 — 8 = 0,479 desselben 0,766 Kohlensäure und 0,256 Wasser.

Dieses beträgt, in Procenten ausgedrückt:

	I.	II.
C	44,20	44,22
H	5,99	5,91
O	49,81	49,87.

Es gaben ferner 0,447 *Tannenholz* 0,006 Asche und I. 0,609 — 8 = 0,601 desselben 0,954 Kohlensäure und 0,320 Wasser. In Procenten:

	I.	II.
C	43,89	43,65
H	5,92	6,06
O	50,19	50,29.

0,472 *Fichtenholz* gaben 0,007 Asche; 0,559—9 = 0,550 desselben gaben 0,870 Kohlensäure und 0,293 Wasser, oder:

C	43,72
H	5,92
O	50,36.

0,920 *Papier* gaben 0,003 Asche.

I. 0,496—2 = 0,494 desselben gaben 0,771 Kohlensäure und 0,259 Wasser.

II. 0,783—3 = 0,780 gaben 1,244 Kohlensäure und 0,418 Wasser, oder:

	I.	II.
C	44,11	44,10
H	5,83	5,95
O	50,06	49,95.

0,334 *Flachs* gaben 0,002 Asche.

I. 0,608—4 = 0,604 desselben gaben 0,951 Kohlensäure und 0,321 Wasser.

II. 0,987—6 = 0,981 gaben 1,538 Kohlensäure und 0,513 Wasser.

	I.	II.
C	43,54	43,35
H	5,91	5,92
O	50,55	50,73.

In allen diesen Producten waren nur Spuren von Stickstoff zu finden, die aber nicht davon durch Auswaschen getrennt werden konnten. Nach Behandlung dieser Stoffe mit Kalilauge und Auswaschen derselben mit einem durch Essigsäure angesäuerten Wasser hatten sie dieselbe Zusammensetzung.

Man kann gewiss die Zusammensetzungen aller der genannten Stoffe für eine und dieselbe nehmen, die sich durch die Formel der Cellulose ausdrücken lässt:

	Ber.
C_{24}	43,70
H_{42}	6,25
O_{21}	50,05.

Hieraus zieht der Verf. den Schluss, dass alle inkrustirenden Stoffe von der Zellenwand durch Salpetersäure entfernt werden können, und dass dabei reine Cellulose und zwar bei Anwendung kalter Salpetersäure, ohne eine Verbindung mit Salpetersäure einzugehen, zurückbleibt. Es bildet sich also auf diesem Wege kein Xyloïdin, so wie es schon von Payen angegeben ist.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Cellulose.

Tränkt man Baumwolle mit Jodtinctur und wirft man sie nach dem Trocknen in Schwefelsäurehydrat, so wird sie nach einigen Minuten in eine blaue Gallerte aufgelöst. Wirft man sie hierauf in eine grosse Menge Wasser, so wird die Masse farblos. Substanz von solcher Bereitung wurde mit Wasser gut ausgewaschen, dann mit Weingeist ausgezogen und bei 130° getrocknet.

0,425 derselben gaben 0,004 Asche.

I. 0,533 — 5 = 0,528 gaben 0,849 Kohlensäure und 0,294 Wasser.

II. 0,770 — 7 = 0,763 gaben 1,224 Kohlensäure und 0,426 Wasser.

Oder:

	I.	II.
C	44,46	44,30
H	6,19	6,20
O	49,34	49,50.

Ist also wohl unveränderte Cellulose.

Blosse mit Weingeist ausgezogene Baumwolle gab:
von 0,323 Substanz 0,003 Asche, und
0,529—5 = 0,524 derselben 0,851 Kohlensäure und 0,302 Wasser.

C	44,91
H	6,40
O	48,69.

Die Baumwolle ist also nicht reine Cellulose, steht ihr aber sehr nahe.

Die Gallerte, welche sich aus Baumwolle in Schwefelsäure bildet, ist ohne Zweifel eine Verbindung der Cellulose mit dieser Säure; sie wird aber durch Wasser zersetzt und der ausgewaschene Körper ist ganz frei von Schwefelsäure. Dieses ist dann aber nicht der Fall, wenn man die Schwefelsäure eine Stunde lang auf die Baumwolle einwirken lässt; alsdann fällt Wasser nichts mehr und die in der Flüssigkeit existirende Verbindung ist gewiss die Holzschwefelsäure.

Die Spiralfaser aus *Agave americana*, mit Essigsäure, Wasser, Weingeist und Aether ausgezogen und bei 130° getrocknet, gab von 0,195 Substanz 0,0025 Asche.

0,194 oder 0,1915 reine Substanz gaben 0,330 Kohlensäure und 0,104 Wasser, oder:

C	47,65
H	6,04
O	46,31.

Pflanzenmark. Aus dem 2. Internodium und aus dem 4. vom Flieder, vom Stamme an gerechnet, gaben 0,207 des 2. Internodiums 0,002 Asche.

0,337 oder 0,334 reine Substanz gaben 0,594 Kohlensäure und 0,180 Wasser.

Das aus dem 4. Internodium gab von 0,161 Substanz 0,0015 Asche und von 0,284 oder 0,281 reiner Substanz 0,502 Kohlensäure und 0,153 Wasser.

Die Substanz aus dem 2. Internod.		Aus dem 4.
C	49,17	49,40
H	5,97	6,05
O	44,86	44,55.

Luftschösslinge aus jungen Internodien von *Phytolacca decandra*, mit Aether, Weingeist und Wasser ausgezogen und bei 140° getrocknet, gaben aus 0,226 Substanz 0,009 Asche, die 0,004 Kohlensäure enthielt, und aus

0,457—8 = 0,449 Substanz 0,740 + 10 = 750 Kohlensäure und 0,244 Wasser.

0,307—6 = 0,301 gaben 0,500 + 7 = 0,507 Kohlensäure und 0,162 Wasser.

C	46,19	46,57
H	6,04	5,98
O	47,77	47,43.

Das Mark von *Phytolacca decandra*, mit Essigsäure ausgezogen, gab aus 0,3575 Substanz 0,0205 Asche, welche Kohlensäure enthielt und nach Behandlung mit Schwefelsäure 0,0275 wog.

Es gaben 0,513 Substanz 0,813 Kohlensäure und 0,264 Wasser.

Bastfaserzellen aus *Agave americana* gaben die Zusammensetzung:

	I.	II.	Und nach Befreiung vom Eiweiss durch Behandlung mit Essigsäure.
C	47,02	46,93	46,32
H	6,18	6,05	6,01
ON	46,80	47,02	O 47,67.

Dornen von *Circium triacantha*, mit Weingeist, Aether und Wasser ausgezogen, gaben folgende analytische Resultate:

0,080 bei 135° getrocknete Substanz gaben 0,001 Asche, die mit Säuren nicht brauste, und

0,219 oder 0,217 aschenfreier Substanz gaben 0,388 Kohlensäure und 0,117 Wasser, oder:

C	49,44
H	5,99
O	44,67.

Mit Aether, Weingeist und Wasser ausgezogener geraspelter Kork gab, bei 130° getrocknet, aus 0,414 Substanz 0,981 Kohlensäure und 0,297 Wasser, oder:

C	65,52
H	7,97.

XXIX.
Ueber Dünger.

Von

Kuhlmann.

(Zweite Abhandlung. Resultate seit 1844.)

(*Ann. de Chim. et de Phys. III. Sér. Tom. XVIII, p.* 138.)

In meiner ersten Abhandlung, welche ich im Novbr. 1843 der Academie übergab, war es meine Absicht, den Nutzen der Anwendung solcher Salze, die in ihren Basen oder Säuren Stickstoff enthalten, als Düngungsmittel zu zeigen und einige widersprechende Angaben zu widerlegen. Eine lange Reihe von Erfahrungen hatte mich zu der Ueberzeugung gebracht, dass diese Frage nicht blos eine wissenschaftliche sei, dass sie vielmehr durch den im Handel stets sinkenden Preis dieser Producte für die Industrie von der grössten Bedeutung sei.

Ich habe durch augenscheinliche Thatsachen festgestellt, dass die stickstoffhaltigen Salze ihrem Stickstoffgehalt proportional die Vegetation fördern, und dass sie diesen Einfluss mit den organi-

schen stickstoffhaltigen Materien theilen; dass diese Stoffe in den Pflanzen eine schnellere Assimilation aller übrigen constituirenden Bestandtheile hervorrufen; endlich habe ich festzustellen gesucht, auf welche Weise Ammoniaksalze als Mittelglied für gewisse unlösliche oder wenig lösliche Materien dienen, und wie sie bei der Umsetzung von Chlorkalium und Chlornatrium in Salze mit organischen Säuren, so dass diese beim Einäschern kohlensaures Alkali hinterlassen, thätig sind.

Die Resultate meiner 1843 angestellten Versuche konnten keinen Zweifel über die Gültigkeit der Schlüsse, die ich daraus zog, lassen; da es sich aber darum handelt, den praktischen Nutzen von Agentien darzuthun, die bis jetzt versuchsweise in die Agricultur eingeführt wurden, so glaubte ich 1844 einen Theil derselben Versuche wiederholen zu müssen. Ich habe auch eine grosse Menge anderer Versuche angestellt, um die folgenden Fragen beantworten zu können, die sich auf verschiedene Puncte der Theorie des Düngers beziehen und deren Erledigung mir für die Agricultur von lebhaftem Interesse zu sein schien.

1) Ist immer die Quantität Stickstoff eines Düngers — unabhängig von den mineralischen Bestandtheilen — über den Grad der Activität, den dieser Dünger hervorbringen soll, entscheidend, und unter welchen Bedingungen gilt diese Proportionalität nicht mehr?

2) Verdanken die als Düngungsmittel angewandten salpetersauren Salze ihre Wirkung den Basen, oder mehr oder weniger, wenn nicht ausschliesslich, dem Stickstoffgehalte ihrer Salpetersäure?

3) Ist die Erscheinung der phosphorsauren Salze in der Vegetation, die nicht als unwesentlich betrachtet werden können, da diese Salze sich oft in grossen Mengen und überall in den Aschen finden, wenn man sie an und für sich betrachtet, als ein thätiges Agens des Fruchtbarwerdens eines Bodens anzusehen, oder ist ihr Einfluss dem der stickstoffhaltigen Materien untergeordnet?

4) Es enthalten die gewöhnlichen organischen Düngungsmittel stets stickstofffreie Substanzen. Nehmen diese einen wesent-

lichen Theil an der Befruchtung, oder, mit andern Worten, sind stickstofffreie Materien überhaupt irgend einer energischen Thätigkeit dabei fähig?

5) Dauert der wirksame Einfluss der Ammoniaksalze und der salpetersauren Salze länger als für eine Ernte aus, und welches ist die Grenze dieser Dauer?

Man sieht leicht ein, dass die im Laufe eines einzigen Jahres angestellten Versuche nicht ausreichen, um diese Fragen vollständig zu entscheiden, dass ihre Erledigung nur durch eine von Jahr zu Jahr fortgepflanzte Reihe von Versuchen bewerkstelligt werden kann, wenn alle jene Versuche, nach einem wohl überlegten Plane geordnet angestellt, endlich dahin auslaufen, die verwikkeltsten Probleme der Pflanzenphysiologie zu vereinfachen.

Die Versuche, die ich hiermit den Gelehrten und Agronomen vorlege, sind auf den um meine Wohnung zu Loos gelegenen Wiesen angestellt. In der nachstehenden Tabelle habe ich alle seit 1844 angestellten Versuche aufgezeichnet und die Producte an Heuernte und Nachernte angegeben. Die Versuche wurden wie 1843 auf einer Wiese von gleichartiger Lage und Fruchtbarkeit angestellt. Das ganze Gebiet wurde in Abtheilungen von jedesmal 3 Ares getheilt und alle diese Abtheilungen durch Furchen von einander getrennt. Mitunter wurden Abtheilungen ohne allen Dünger dazwischen gelassen, um Vergleiche anstellen zu können.

Die zu den Versuchen angewandten Materien wurden am 20. April 1844 gleichförmig über den Boden vertheilt. Die löslichen Substanzen wurden in 1000 Litern Wasser aufgelöst, die unlöslichen wurden ausgesäet. Bei Anwendung von Oel wurde warmer Sand damit getränkt und dieser nachher ausgesäet. Alle Abtheilungen, auch die ungedüngten, wurden mit 1000 Litern Wasser getränkt, um so viel als möglich alle in einen gleichen Feuchtigkeitszustand zu versetzen. Die während der Vegetation, von welcher geerntet wurde, verflossene Zeit war im Allgemeinen trocken.

Nach der Ende Juni stattgehabten Ernte trat Regenwet-

ter ein bis zur Nachernte am 20. September. Nachdem alles geerntete Heu auf gleiche Weise und so gut, als es an freier Luft und an der Sonne möglich war, getrocknet war, wurde das Gewicht mit der grössten Sorgfalt bestimmt.

Die Resultate der verschiedenen Versuche sind in der nachstehenden Tabelle enthalten.

Art des Düngers.	Quantität für ein Hectare.	Gewonnene Ernte.			Ueberschuss je nach der Düngerart.			Stickstoff in 100 Theilen.	Ueberschuss an Ernte, bedingt durch 100 Stickstoffgehalt des Düngers.
		Heu.	Grummet.	Totalernte.	Heu.	Grummet.	Totalgewicht.		
	K.	K.	K.	K.	K.	K.	K.	K.	K.
1) Ohne Dünger*)	„	2427	1393	3820	—	—	—	—	—
2) Ammoniakwasser der Gasbereitungsanstalten, 16666 Litr. v. 3°	333	6533	3373	9906	4106	1980	6086	26,43	6916
3) Schwefelsaures Ammoniak **)	250	3947	1617	5564	1520	224	1744	20,30	3436
4) Salpetersaures Natron **)	250	3867	1823	5690	1440	430	1870	15,74	4752
5) Trockner salpeters. Kalk **)	250	3367	2030	5397	940	637	1577	17,00	3710
6) Chlorkalium	250	2417	1413	3830	—	—	—	—	—
7) Krystallis. phosphors. Natron	300	2693	1633	4326	266	240	506	—	—
8) Gebrannte Knochen	800	2353	2300	3653	—	—	—	—	—
9) Knochenleim ***)	500	4180	2203	6383	1753	810	2563	16,51	3104
10) Peru-Guano	600	4090	2270	6360	1663	877	2540	4,98	8500
11) Peru-Guano	300	3437	1966	5403	1010	573	1583	4,98	10595
12) Leinölkuchen	800	2647	1773	4420	220	380	600	5,20	1442
13) Rüböl	600	2393	1000	3393	—	—	—	—	—
14) Rüböl	300	2687	1356	4043	—	—	—	—	—
15) Stärke	800	2267	158[illegible]	3853	—	—	—	—	—
16) Traubenzucker (*Sirop massé*)	800	2333	1114	3447	—	—	—	—	—

*) Mittel aus den Ernten ohne Dünger. **) Bezeichn. 95 Proc. des reinen trocknen Salzes. ***) Bezeichn. 90 Proc. trocknen Leim.

Prüft man diese Resultate in Hinsicht auf die vorausgeschickten Fragen, so kommt man zu folgenden Ansichten:

No. I. Die Activität der stickstoffhaltigen Substanzen auf die Vegetation ist ihrem Stickstoffgehalte proportional. Diesen Schluss kann man in Betreff der nicht mineralischen stickstoffhaltigen Substanzen als absolut gelten lassen, sobald im Boden selbst nur mineralische Substanzen genug vorhanden sind; sobald aber die stickstoffhaltigen Substanzen an fixe Basen gebunden sind, so muss man diese besonders berücksichtigen und man findet z. B., dass, bei gleichen Gewichtstheilen, das salpetersaure Natron einen eben so grossen Ernteüberschuss lieferte als schwefelsaures Ammoniak, welches erstere nur 16,57 Procent Stickstoff enthält, während im letzteren 21,37 Proc. enthalten sind. Es ist möglich, dass dieses darauf beruht, dass Ammoniaksalze zu schnell durch den kohlensauren Kalk des Bodens zersetzt werden, und dass hierbei durch eine Verflüchtigung des kohlensauren Ammoniaks ein Verlust stattfindet; andere Versuche aber zeigen, dass der Einfluss des Natrons hinreichend ist, um die beobachteten Ergebnisse zu rechtfertigen.

Der Einfluss der Feuchtigkeit und der Wärme muss die durch die stickstoffhaltigen Körper bedingten Resultate sehr variiren. Um die Proportionalität dieser Actionen beurtheilen zu können, muss man die Ammoniaksalze unter einander vergleichen, so wie ich es 1843 gethan habe, wobei es sich zeigte, dass Salmiak und schwefelsaures Ammoniak unter gleichen Umständen eine Ernte bedingten, deren Gewicht dem Stickstoffgehalte dieser Salze proportional ist. Es ist für diese Versuche zu bemerken, dass der Boden durchaus gleichartig war und dieselben Mengen fixer Salze darbieten musste.

Die organischen stickstoffhaltigen Materien können sehr langsam zersetzt werden, und dann ist ihre Wirkung nicht unmittelbar. Dieses ist bei wenigen Substanzen der Fall, z. B. beim Leder, meistentheils aber findet das Umgekehrte statt und man muss mehr darnach streben, wenn man künstliche Dünger bereitet, die Zersetzung zu verlangsamen als zu beschleunigen.

Es ist ferner zu bemerken, dass das Gewicht der Ernte nicht immer in derselben Proportion als das Gewicht des angewandten Düngers steigt; so gaben 300 K. Guano an Heu und Grummet einen Ueberschuss von 1583 K., während die doppelte Menge

Guano nur 2540 K. gab. Die Ernten von 1845 werden vielleicht beweisen, dass in diesem Falle der Dünger nicht völlig erschöpft wurde. Bis jetzt habe ich gezeigt, dass der Ueberschuss an Grummet nicht stärker vermehrt war als an Heu. Es ist daher nicht wohl zu behaupten, dass bei Ueberschreitung einer gewissen Grenze die Ernten noch dem Stickstoffgehalte proportional bleiben, man muss Rücksicht nehmen auf die Verflüchtigung, auf Verluste durch Regenwässer, wodurch manche Theile der Dünger der Vegetation nicht zu Gute kommen.

Es ist endlich nöthig, der Vegetation durch Missbrauch des Düngers nicht einen zu grossen Reiz zu geben. So war bei einem Versuche, No. I, wo die Vegetation ausserordentlich kräftig war, das Kraut zu gedrängt, die Schösslinge blieben zu weichlich, und um zu verhüten, dass die Pflanzen in kurzer Zeit vergingen, musste das Heu noch vor der Reife gemäht werden. Dieselben Uebelstände zeigten sich nachher bei dem Grummet.

No. II. Das salpetersaure Natron scheint vorzugsweise durch den Stickstoffgehalt seiner Säure als Dünger zu wirken. Die auf der vorhergehenden Tafel aufgezeichneten Resultate beweisen, dass, wenn die Salpetersäure an Kalk gebunden ist, sie auch noch immer sehr energisch, wenn auch ein wenig schwächer wirkt.

Ich habe schon vorhin bemerkt, dass das salpetersaure Natron theilweise auch durch seine Base ein Reizmittel der Vegetation ist; diese sättigt die organischen Säuren in dem Momente, in welchem die Salpetersäure zersetzt wird. Diese Säure geht unter der reducirenden Wirkung faulender Stoffe gewiss in Ammoniak über, bevor es von den Pflanzen assimilirt wird. Wenn ich bei meinen Versuchen 1843 keinen Einfluss des Natrons, als ich schwefelsaures Natron anwandte, bemerkte, so liegt dieses gewiss daran, dass dieses Salz zu beständig ist. Andrerseits ist der Kalk im salpetersauren Kalke gewiss nicht ohne allen Einfluss; will man aber auf die erhaltenen Resultate daraus einen Schluss ziehen, so übt der Kalk keinen so grossen Einfluss aus als das Natron; mögen immerhin die Kalksalze in grösserer Menge in dem Pflanzensafte vorhanden sein als die Natronsalze, so ist auch im Boden viel mehr Kalk als Natron vorhanden.

Wie es sich nun damit auch verhalten mag, man kann schliessen, dass die Basen in den salpetersauren Salzen viel we-

niger zum Fruchtbarwerden des Bodens beitragen als die Salpetersäure, zumal wenn es sich um eine unmittelbare und leicht darzuthuende Einwirkung handelt.

No. III. Wenn man die Fragen um den Dünger in Betreff der Vegetation in ihrem normalen Zustande auffasst, wenn man namentlich berücksichtigt, dass die Aschenanalysen die Existenz gewisser unorganischer Salze, namentlich phosphorsaurer, in den meisten Gewächsen dargethan haben, so kommt man leicht zu dem Schluss, dass die Atmosphäre, die alle ammoniakalischen Ausdünstungen aufnimmt, der Vegetation immer dieselben stickstoffhaltigen Bestandtheile wieder zuführt, die sie nöthig hat, und dass die Aufgabe, die die Agronomen vorzugsweise beschäftigen muss, vor Allem die sein muss, die unorganischen Salze, namentlich die phosphorsauren, die kieselsauren Salze u. s. w. wiederherzustellen, was alljährlich die Erde thut, wenn die Ernte davon genommen wird.

Diese Ansicht kann von dem Augenblicke, wo die Frage gestellt ist, nicht viel Widerspruch mehr finden, aber es sind auch alle Chemiker jetzt darüber einverstanden, in den stickstoffhaltigen Materien das kräftigste Reizmittel der Vegetation zu erkennen, sobald nur Salze genug in dem Boden sind, was meistens der Fall ist. Alle meine Versuche führen dahin, zu glauben, dass, sobald man sich eine industrielle Frage über Düngung stellt, sobald diese nicht darin besteht, das Gleichgewicht, wodurch sich verschiedene Pflanzen auf demselben Felde in einem fort erhalten, beizubehalten, sondern darin, eine Vegetation ausnahmsweise zu entwickeln, eine gesteigerte Vegetation, dass man dazu nicht anders als durch stickstoffhaltige Dünger gelangen kann, zumal da durch das System der Feldwirthschaft dieselben Pflanzen erst nach einigen Jahren Zwischenzeit wieder erscheinen. Diese Dünger, wenn sie nicht von solchen Salzen begleitet sind, die constituirende Bestandtheile der Pflanzen ausmachen, müssen ohne Zweifel aufhören, einen Boden für gewisse Vegetabilien cultivirbar zu machen. Betrachtet man die Aufgabe unter diesem Gesichtspunct, so ist vorauszusetzen, dass sich die mineralischen Bestandtheile des Bodens nach Verlauf einer hinlänglichen Zeit wieder ersetzen; näher liegt dem Landmann das Bedürfniss, den Boden in einen solchen Zustand zu versetzen, dass er das, was er wiedererzeugen soll, leichter wiedererzeugen kann. Dieses

ist ein unmittelbares Interesse. Ein anderer Umstand betrifft das Interesse der Zukunft, welches in geselliger Beziehung gleich wichtig ist; es betrifft aber nicht den Gesichtspunct, unter welchem der Landmann den localen Nutzen des Düngers auffassen kann. Ohne Zweifel ist für das Interesse des Augenblicks und der Zukunft ein solcher Dünger der geeignetste, der der Vegetation eine abnorme Thätigkeit und dem Boden das giebt, was er in den jährlichen Ernten verliert; aber ich halte es für eben so gewiss, dass der unmittelbar am thätigsten wirkende Dünger in stickstoffhaltigen Materien besteht, in ammoniakalischen oder salpetersauren Materien, die, wie es vorhin bemerkt ist, nicht allein durch ihren Stickstoffgehalt, sondern auch durch die mineralischen Bestandtheile, deren grössere Aufnahme sie befördern, die Vegetation in Thätigkeit setzen und auch die Auflösung gewisser unlöslicher Salze, die sich die Pflanzen aneignen, erleichtern.

Vergebens wird man durch Anwendung von mineralischen Materien ohne Stickstoffgehalt versuchen, eine Thätigkeit in der Vegetation hervorzurufen, die derjenigen vergleichbar ist, welche die stickstoffhaltigen Dünger während des Verlaufs einer gewissen Zeit und bis dahin, dass die mineralischen assimilirbaren Materien erschöpft sind, hervorbringen.

Die Frage über den Dünger scheint mir durch diese Grenzen bestimmt zu sein, und zur Unterstützung meiner Ansicht brauche ich nur eine Parallele durch die Versuche zwischen den Graden der Thätigkeit auf die Vegetation aufzustellen, die ich zu Loos im Jahre 1844 mittelst stickstoffhaltiger Salze, salpetersaurer Salze und Ammoniaksalze darstellte, und den Resultaten, welche durch Anwendung phosphorsaurer Salze erhalten wurden. Phosphorsaurer Kalk der Knochen gab gar keinen Ueberschuss. Phosphorsaures Natron gab nur eine unbedeutende Zunahme, die eben so wohl zufällig sein konnte, denn die Differenzen sind dabei nicht grösser als zwischen den Abtheilungen des Feldes, die gar keinen Dünger bekommen hatten. Es ist kein Resultat darunter, welches berechtigte, dem phosphorsauren Natron eine Thätigkeit zuzuschreiben.

Indem ich diese Mittheilungen niederschreibe, kann ich bereits bemerken, dass die über die Resultate von 1845 zu veröffentlichende Schrift zeigen wird, dass, wenn der Einfluss der phosphorsauren Salze und der Salze im Allgemeinen, die sich in

den Aschen derselben wiederfinden, langsam oder schwierig durch eine einzige Ernte darzuthun ist, dieser Einfluss nicht weniger constant ist. Er unterscheidet sich von dem Einflusse der stickstoffhaltigen Materien dadurch, dass er sich auf eine längere Reihe von Jahren hin erstreckt und dass er ausserdem von atmosphärischen Umständen bedingt wird.

No. IV. Keine einzige stickstofffreie organische Substanz gab mir eine Zunahme in der Ernte. Dieses rührt entweder daher, dass sie überhaupt nicht im Stande sind, die Vegetation zu fördern, oder dass sie dieses zu langsam thun. Diese Frage konnten meine bisherigen Versuche nicht erledigen, sie zeigen aber, dass ihre Thätigkeit bestimmte Grenzen hat.

In jedem Falle kann man diesen Einfluss nicht absolut läugnen. Die stickstofffreien organischen Materien geben Kohlensäure und Dammerde, und wenn man ihre Wirkung auch nicht mit der der stickstoffhaltigen Materien vergleichen kann, so kann man doch ihre Vermittelung durch das Gas und den Rückstand, welche sie liefern, nicht läugnen. Dieser Rückstand hat wenigstens den Nutzen, dass er den Boden lockerer und somit mehr geschickt macht, die Wärme durch seine dunkle Farbe zu absorbiren, oder die flüchtigen Bestandtheile durch seine Porosität oder durch Sättigung des Ammoniaks, z. B. durch Ulminsäure, zurückhält.

Ausser diesen Vortheilen aber kann die Zersetzung der organischen stickstofffreien Substanzen in zu grosser Menge auch nachtheilig sein. Bei Abwesenheit von Stickstoff giebt die Zersetzung dieser Materien Säuren, die der Vegetation schädlich sind. Daher ist denn auch der Torf der Vegetation nicht eher nützlich, als wenn man ihn zuvor mit Kalk gemengt hat.

Es ist gezeigt, dass der Traubenzucker nicht allein keine Erntevermehrung, sondern sogar negative Resultate gegeben hat. Man konnte diesen Nachtheil vielleicht der durch die Gährung entwickelten Säure zuschreiben, allein es ist die Differenz dazu zu gering und mag von zufälligen Umständen abhängig gewesen sein.

So viel steht bis jetzt fest, dass der Zucker an und für sich die Vegetation nicht fördert. Eben so wenig scheint Oel wirksam zu sein, seine langsame Zersetzung hindert eine unmittelbare und energische Einwirkung.

Selbst die Oelkuchen wirken nicht wesentlich, es scheint, dass das Oel, womit sie durchdrungen sind, die Zersetzung der übrigen Substanzen hindert. Hieraus erklärt es sich, weshalb die Landleute in Flandern diese Kuchen erst gähren lassen, bevor sie dieselben auf die Felder bringen. Sie breiten sie gewöhnlich in den Behältern, worin sich die flüssigen Dünger sammeln, aus.

Die Oelkuchen scheinen ihre Wirkung nur der stickstoffhaltigen Materie, die sie enthalten, zu verdanken, und daher muss denn auch der Preis dieses Düngers im Verhältniss zu dem eines andern stickstoffhaltigen Productes zu hoch erscheinen. Nach den Analysen von Payen und Boussingault enthalten die trocknen Rübsamenkuchen 5,50 Procent und die im gewöhnlichen Zustande 4,92 Proc. Stickstoff. Zieht man blos den Stickstoff in dem Dünger in Betracht, so müssen 8 Theile Oelkuchen so viel Wirkung in das Feld bringen als 100 Theile Mist. Hiernach steht der Werth der Oelkuchen zu dem des Mistes im Verhältniss von 11 : 12. In Flandern, wo man die Oelkuchen so sehr häufig anwendet, kostet ein Wagen voll Mist 9 — 10 Frc. und 100 Kilogrm. Oelkuchen 18—20 Frc., d. i. 40mal so viel als Mist. Ausserdem hat der Mist noch Vorzüge dadurch, dass er eine Menge Salze enthält.

Nach einigen directen Versuchen enthalten Oelkuchen, die gut ausgepresst sind, 15—17 Proc. Oel. Wenn man dieses Oel durch Verseifung auszöge, so würde die Wirkung der Oelkuchen als Düngungsmittel dadurch nichts gelitten haben.

Ich beschliesse diesen Theil meiner Abhandlung mit der Berührung der Frage über die Bindung des Ammoniaks aus der Atmosphäre während der Fäulniss stickstofffreier Substanzen. Die Untersuchungen von Hermann über die Bindung des atmosphärischen Stickstoffes während der Fäulniss des Holzes unterstützen diese Ansicht vieler Chemiker. Der desoxydirende Einfluss der Gährung kann sehr wohl in einem Wasser, welches Luft aufgelöst enthält, günstige Bedingungen herbeiführen, um den Stickstoff mit Wasserstoff, der sich aus einer Verbindung ausscheidet, zu verbinden; wir nehmen überall eine Stickstoffaufnahme da wahr, wo sich Wasser langsam zersetzt, so wie sich dieses beim Rosten zeigt. Ausserdem kennen wir die Eigenschaft poröser Körper, Gase zu verdichten und in Folge dessen deren Verbin-

Verf. die im Handel vorkommenden Garne, welche meistens Fabricate sind, und fand, dass man sie in 3 Classen eintheilen kann, nämlich 1) Fäden, welche frei sind von einer solchen Stärkesubstanz; 2) Fäden, welche mit einer Stärkesubstanz versehen sind, die aber mittelst einer Lauge, welche viel weniger als 100° warm ist, hinweggenommen werden kann, und 3) Fäden mit Stärkesubstanz, welche nur mit einer fast auf 100° erhitzten Lauge und durch Waschen mit fast auf 100° erhitzten Waschwässern fortgeschafft werden kann.

Die Verschiedenheit dieses natürlichen Stärkegehaltes liegt wahrscheinlich im Rösten des Hanfes. Bei einem vergleichungsweise gemachten Versuche zeigte in stehendem Wasser gerösteter Hanf keine Spur mehr von Stärke, in fliessendem Wasser gerösteter Hanf dagegen wurde deutlich blau.

Ob der natürliche Stärkegehalt denselben Nachtheil haben wird als der künstliche, müssen die Erfahrungen der Schiffer selbst lehren; zu unterscheiden sind sie aber sehr leicht. Ein blauer Fleck, welcher von der natürlichen Stärke herrührt, verschwindet nach einigen Stunden wieder; ist die Stärke aber künstlich, so ist der Fleck dunkelblau und verschwindet erst nach mehreren Tagen.

Es giebt ferner ein Quadratcentimeter Zeug beim Kochen mit Wasser ungefähr 1 Milligrm. natürliche Stärke an dasselbe ab, während unter denselben Umständen, wenn die Stärke in der Schlichte liegt, $3\frac{1}{2}$ Mgrm. derselben durch Kochen mit Wasser ausgezogen werden.

Gewöhnliche Thierkohle absorbirt, wie angestellte Versuche zeigten, 9 Tausendtheile ihres Gewichtes gewöhnlicher Stärke. In Fällen, wo man zu entscheiden hat, ob gewöhnliche oder natürliche Stärke in einem Zeuge ist, kann man dieses Verhalten, mit der vorhergehenden Bemerkung vereint, benutzen, um dieses zu entscheiden; bei mehr als 9 Tausendtheilen von Stärke läuft das Wasser, womit man unter Zusatz von Thierkohle das Zeug gekocht hat, stärkehaltig ab und wird bei Jodzusatz blau.

XXXI.
Ueber die Aloë.

Auszug einer Abhandlung von

E. Robiquet.

(*Journ. d. Pharm.* *Sept.* 1846.)

In dem ersten Theile seiner Arbeit legt Herr Robiquet die Beobachtungen vor, die er in Bezug auf die Structur der Blätter der Aloëpflanze gemacht hat. Wir begnügen uns mit dem Resumé, das er selbst über diesen Theil seiner Arbeit gab.

1) Der Epidermis der Blätter der *Aloë perfoliata* fehlen die Spaltöffnungen.

2) Zwischen der Epidermis und dem Parenchym finden sich eine Menge Röhrchen, die man lange Zeit für Gefässe, bestimmt zum Leiten des Milchsaftes, hielt; diese Röhrchen zusammengenommen bilden das Gefässsystem der Pflanze.

3) Der Aloësaft läuft mitten durch die Zwischenzellchen und rinnt erst nach dem Zerstören des Gewebes durch die Röhrchen. Dieser Saft, so wie er in der Pflanze existirt, bildet ein saures, farbloses Liquidum, in dem sich eine Menge undurchsichtiger Körper von ausserordentlicher Dünne in Suspension befinden, die ihm ein milchiges Ansehen verleihen; sobald der Saft aber mit der Luft in Berührung tritt, absorbirt er Sauerstoff mit Heftigkeit, er färbt sich gelb und die Färbung wird immer dunkler.

4) Das Parenchym zeichnet sich durch die Regelmässigkeit der ersten Zellenlage aus, die es bildet, und durch die Beständigkeit seiner Structur, sowohl auf der äussern als auch der innern Seite der Blätter.

5) Das Mark, welches den mitteln Theil der Blätter ausfüllt, besteht aus einem sehr schlaffen Netze von Zellgewebe; seine unregelmässigen Maschen sind mit einem schleimigen, merklich sauren Safte angefüllt, der sich an der Luft rothviolett färbt. In der Mitte dieses Markes bemerkt man immer eine unendliche Menge von Luftbläschen, die sym-

metrisch nach der Form länglicher Rosenkränze geordnet sind.

6) In allen Theilen der Pflanze, in die das Schlauchgewebe dringt, bemerkt man eine Menge Strahlen, die ihrer krystallinischen Form und chemischen Reaction nach alle Charaktere des schwefelsauren Kalkes darbieten.

Die Versuche wurden mit der Succotrinaloë angestellt; da aber ihr hoher Preis häufige Substitution mit der Capaloë veranlasste, so glaubte Robiquet die Eigenschaften derjenigen angeben zu müssen, die er zu seinen Untersuchungen verwandte.

Sie war aus England bezogen und bestand aus Stücken von ungefähr 100 Grammen an Gewicht. Die glänzenden und gleichsam wie polirten Flächen waren von schön hyacinthrother Farbe. Gegen das Licht gehalten, waren sie völlig durchsichtig. Ihr Geruch erinnerte zugleich an den der Myrrhe und Ipecacuanha und nahm durch Reiben an Stärke zu. Brach man Stückchen davon ab, so bemerkte man an der Bruchfläche, von der äussern Fläche ab, die eigenthümlichen Farbeabstufungen des gelben Bernsteins. Betrachtete man unter der Loupe ein Aloësplitterchen, so unterschied man auf einem mehr oder weniger dunkel hyacinthrothen Grunde eine Menge kleiner goldgelber Puncte. — Diese Aloë erweichte sich schon bei einer Temperatur von + 78° und schmolz vollständig bei + 75°; sie löste sich leicht in Alkohol, unvollkommen aber in Aether. Kaltes Wasser löste den sechsunddreissigsten Theil seines Gewichtes, diese Auflösung aber, selbst wenn sie filtrirt wurde, war nie vollkommen klar; brachte man einen Tropfen davon unter das Mikroskop, so bemerkte man in ihm eine Menge hellgelber Körperchen, die in einer durchsichtigen, schwach gefärbten Flüssigkeit schwammen; kurz, das Verhalten der Auflösung war ganz wie das des frischen Saftes. Setzte man jedoch eine kalt bereitete, wässrige Auflösung der Aloë der Luft aus, so bemerkte man schon am zweiten Tage eine Klärung der Flüssigkeit und die Kügelchen waren vollständig verschwunden; an den darauf folgenden Tagen wurde die Färbung immer dunkler, bis sie endlich, nach Verlauf mehrerer Monate, in eine prächtig purpurrothe übergegangen war. Wurde diese so veränderte Auflösung abgedampft und im Wasserbade oder an der Sonne völlig getrocknet, so erhielt man dunkelrothe, fast schwarze Schuppen. Robiquet überzeugte sich, dass diese

Färbung durch Aufnahme von Sauerstoff entstehe, und dass eine analoge Wirkung an der Aloë des Handels wahrzunehmen sei, deren Oberfläche stets eine mehr oder weniger purpurne Färbung zeige. Wie dem auch sei, so steht es fest, dass die Aloë, wenn sie der Einwirkung der Luft ausgesetzt wurde, neue Eigenschaften dadurch annahm, sich in Wasser weit leichter löste und die Fähigkeit erlangte, seidenen Zeugen eine prächtige Aventurinfärbung zu ertheilen. Die Niederschläge, die mit dieser Aloë mit mehreren Reagentien erzeugt wurden, sind wesentlich von denen verschieden, die eine frische Auflösung hervorbrachte.

Unter allen Reactionen sind unstreitig die ausgezeichnetsten, die durch die Eisensalze, Goldchlorür und ammoniakalisches basisch-essigsaures Bleioxyd entstehen. Die durch die Eisensalze bewirkte schwarze Färbung ist das sicherste Kennzeichen für das Vorhandensein von Gallussäure in der Aloë des Handels. Nach den Versuchen Robiquet's scheint es wahrscheinlich, dass die Pflanzen, welche uns die Aloë liefern, die Gallussäure fertig gebildet enthalten; als vollkommen wahr könnte es aber erst dann angenommen werden, wenn man die Gallussäure im krystallisirten Zustande isolirt hätte. Man könnte noch hinzufügen: enthielten die Aloëblätter wirklich Gallussäure, so müsste sie sich hauptsächlich in dem parenchymatösen Gewebe finden, welches sich allein durch eine Lösung eines Eisensalzes schwarz färbt. Was die eigenthümliche Reduction des Goldchlorürs in einer sehr verdünnten Auflösung von Aloë anbelangt, so verdient wohl die Natur des entstehenden pulverförmigen Niederschlags die Aufmerksamkeit der Chemiker; er bietet nämlich völlig das Ansehen des Purpurs des Cassius und besitzt alle Eigenschaften des reinen Goldes. Dieses Verhalten bestätigt also die Annahme der Chemiker, dass der Purpur des Cassius nur feinzertheiltes Gold sei, und dass, wenn er Zinn enthält, diess nur auf einer fehlerhaften Darstellungsart beruhe. Das Verfahren, dessen man sich schon längst in England bedient, den Purpur des Cassius darzustellen, bekräftigt noch diese Annahme; nach ihm mischt man einfach eine hinreichende Menge von granulirtem Zink mit einer wässrigen Auflösung von Goldchlorür; nach einigen Tagen ist das Gold vollkommen reducirt und bedeckt die Zinkstückchen unter Form eines schön violetten Pulvers.

Wirkung der Salzsäure auf Aloë.

Die Aloë scheint keine merkliche Veränderung zu erleiden, wenn man sie kalt mit einer Salzsäure von mittlerer Stärke mischt; erhöht man aber die Temperatur, so sieht man bald die saure Flüssigkeit sich bräunen, und zugleich entweichen reichlich stinkende Gasarten, die an den Geruch von verbranntem Kautschuk erinnern. Um die chemische Natur dieser Gasarten kennen zu lernen, liess ich sie durch Kalilösung streichen; der nicht davon absorbirte Theil bestand aus Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff.

Ich unterhielt das Gemisch von Aloë und Salzsäure im Sieden, so lange sich noch jene stinkenden Gase entwickelten; als sie aufgehört, sich zu erzeugen, michte ich zu der siedenden Flüssigkeit das Doppelte ihres Volumens an kaltem Wasser und rührte lebhaft einige Augenblicke um; sogleich entstand eine beträchtliche Trübung in Folge eines Niederschlags, und es setzte sich langsam ein braunes, leichtes Pulver ab. Den folgenden Tag wusch ich diesen Niederschlag mit vielem Wasser aus, um ihm den Ueberschuss an Säure zu entziehen. Bei 100° getrocknet, zeigte dieser Körper alle Eigenschaften der Ulminsäure.

Die salzsäurehaltige, orangefarbene Lösung, die über dem Niederschlage stand, wurde durch Decantation getrennt; um die Säure zu trennen, dampfte ich sie im Wasserbade ab und übergoss sie mit der 5—6fachen Menge ihres Volumens von kaltem Wasser; es entstand bald ein orangefarbiger, flockiger Niederschlag, ich sammelte ihn auf ein Filter, und gehörig ausgewaschen, erwies er sich als gereinigte Aloë.

Es entsteht nun die Frage, ob die Ulminsäure schon in dem Safte der Aloë existire, oder ob sie sich erst durch die Einwirkung der Salzsäure bilde. Letztere Annahme bietet scheinbar eine grössere Wahrscheinlichkeit, eine aufmerksame Prüfung der Reaction aber stösst sie gänzlich um. In der That gewinnt man weit mehr Ulminsäure aus einer alten Aloë, die folglich tiefer durch die oxydirende Einwirkung der Luft verändert war, als aus frisch getrockneter, und es ist unmöglich, auch nur eine Spur davon mit einer gereinigten Aloë zu erzeugen, wenn man auch das Sieden mit Salzsäure längere Zeit fortsetzte.

Demnach verändert sich die Aloë fortwährend an der Luft; sie absorbirt Sauerstoff und erzeugt Ulminsäure; letztere bildet

sich aber nicht, wenn man Aloë der Einwirkung der siedenden Salzsäure unterwirft.

Trockene Destillation der Succotrinaloë.

Braconnot schon hat vor mehr als 40 Jahren die Erscheinungen studirt, die sich bei der trockenen Destillation der Aloës erzeugen, und keineswegs würde ich es gewagt haben, denselben Gegenstand zu untersuchen, den schon dieser berühmte Chemiker untersucht hat, wenn ich nicht überzeugt wäre, dass sich Braconnot's Arbeiten auf eine ganz andere Sorte Aloë erstreckt hätten, auf eine Art, die von der Succotrinaloë ganz und gar verschieden war.

Ich nahm 60 Grammen Aloë, pulverte sie und brachte sie in eine kleine Tubulatretorte; sie wurde in ein Oelbad gelegt und mit einer Vorlage versehen. Ein Celsius'sches Thermometer wurde im Tubus angebracht und die Temperatur des Oelbades nach und nach auf 70°, 75°, 110°, 160° und 260° gebracht.

Man erhielt während der verschiedenen Perioden der trockenen Destillation der Aloë:

Mit ätherischem Oele beladenes Wasser	14 Grm.
saures Wasser	8 „
theerartiges Oel	10 „
Kohle	28 „
schwefelsauren Kalk, kohlensaures Kali phosphorsauren Kalk, kohlens. Kalk	Spuren.

Das milchige und stark riechende Wasser, das man bei der Temperatur von 75—110° gewinnt, verdankt seine Eigenschaften der Gegenwart eines neutralen, farblosen, ätherischen Oels, welches auf dem Wasser schwimmt; unglücklicherweise erzeugt es sich in zu kleiner Menge, um Gegenstand einer Untersuchung zu werden.

Die saure Flüssigkeit ist ein Gemisch von Wasser und Essigsäure.

Die schwarzen, schweren Oele betreffend, deren Bildung bei 140° beginnt, so unterscheiden sie sich in keiner Beziehung von denen, die uns die Destillation des Holzes liefert. Endlich verdient noch bemerkt zu werden, dass man in keinem der Producte

der trockenen Destillation der Aloë die Gegenwart von Ammoniak oder einer seiner flüchtigen Verbindungen wahrnehmen konnte. Dieses negative Resultat verdient um so mehr Beachtung, als man bis jetzt die Aloë unter die Reihe der stickstoffhaltigen Körper zählte.

Die Succotrinaloë enthält eine ziemliche Anzahl von Stoffen, die ihrer Zusammensetzung fremd sind; sie erschweren sehr ihre Reinigung. Auf 100 Theile enthielt sie:

Reine Aloë	85,00
ulminsaures Kali	2,00
schwefelsauren Kalk	2,00
kohlensauren Kalk, kohlensaures Kali, phosphorsauren Kalk	Spuren
Gallussäure	0,25
Albumin	8,00.

Um die gereinigte Aloë oder das Aloëtin zu erhalten, wurde die gepulverte Aloë mit *kaltem* destillirtem Wasser ausgezogen, damit von allen Salzen, die die Aloë enthält, nur ulminsaures Kali, so wie eine kleine Menge von schwefelsaurem Kalk und kohlensaurem Kali, in die filtrirte Flüssigkeit übergehe; ich dampfte diese Auflösung im Wasserbade zur Hälfte ab und setzte im Ueberschusse neutrales essigsaures Bleioxyd zu. Es entstand ein leichter, gelber, flockiger Niederschlag, der aus einem Gemenge von gallussaurem, ulminsaurem und Eiweiss-Bleioxyd, mit Spuren von kohlensaurem und schwefelsaurem Bleioxyd bestand.

Ausser der Aloë enthielt die Flüssigkeit noch essigsaures Kali und essigsauren Kalk, beide durch doppelte Zersetzung entstanden; ausser diesen überschüssiges essigsaures Blei; ich setzte eine hinreichende Menge Ammoniak hinzu und sogleich schlug sich das Bleioxyd mit der ganzen Quantität der in der Flüssigkeit enthaltenen Aloë nieder und bildete mit ihr eine Art von ziemlich reinem orangegelbem Lack, der, dem Sonnenlichte ausgesetzt, in einigen Minuten in's Grüngelbe überging. Dieser Lack wurde schnell abfiltrirt, mit siedendem Wasser gewaschen und, vor dem Zutritt der Luft geschützt, mit einem Strome Schwefelwasserstoff

gas zersetzt. Als diese Operation vollendet war, sah ich das gebildete Schwefelblei mit einer Schicht einer vollkommen farblosen Flüssigkeit bedeckt; sorgfältig decantirt und im luftleeren Raume verdampft, gab sie keine Spur von Krystallen und trocknete einfach zu einem schuppigen Firniss ein. Ich bediente mich dieses so bereiteten Productes, um die Gegenwart oder Abwesenheit des Stickstoffes zu ermitteln und die Analyse desselben mit Kupferoxyd vorzunehmen. Um die gereinigte Aloë von der rohen des Handels zu unterscheiden, habe ich sie *Aloëtin* genannt.

Das Aloëtin bildet fast farblose Schuppen, die, wenn man möglichst vor der Luft geschützt arbeitete, sehr löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether und vollkommen unlöslich in den fetten und ätherischen Oelen sind. In verschlossenem Gefässe calcinirt, bleibt eine glänzende, voluminöse Kohle zurück, die durch Einäscherung gänzlich verschwindet. Das Aloëtin wird durchaus nicht durch die Einwirkung der Eisenoxyd- und Oxydulsalze gefärbt; es giebt mit essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag und verhält sich gegen die verschiedenen Reagentien wie die Succotrinaloë.

Fand das Trocknen des Aloëtins unter Luftzutritt statt, so sind die Schuppen, die man erhält, anstatt farblos zu sein, von intensiv rother Farbe, die sie der Aufnahme von Sauerstoff verdanken. Unbeschadet des Farbenunterschiedes, hat das Aloëtin keine Veränderung in seinen chemischen Eigenschaften erlitten und selbst die Analyse vermag kaum einen Unterschied zwischen dem an der Luft und dem in leerem Raume getrockneten Aloëtin anzugeben. Man könnte folglich die Reinigungsmethode abkürzen, indem man sich begnügte, das Aloëtin im Wasserbade oder an der Sonne zu trocknen, es müsste denn eines Productes von untadelhafter Reinheit bedürfen. Das Aloëtin besitzt im höchsten Grade die purgirenden Eigenschaften und den bittern Geschmack der Succotrinaloë.

Peretti fand in der Aloë, ausser der Gallussäure, Verbindungen von Harz mit Kalk und Kali, identisch mit dem von Trommsdorff beschriebenen Seifenstoffe, und 3 Farbstoffe, von denen der eine hellgelb, der andere gelbbraun und der dritte lebhaft roth ist.

Darauf bemerke ich, dass Trommsdorff unter Seifenstoff nur den in kaltem Wasser löslichen Theil der Aloë, nicht aber die Harz-, Kalk- und Kaliverbindungen versteht; ferner sind die angeblichen harzsauren Salze: ulminsaures Kali, gemengt mit nicht veränderter Aloë und kohlensaurem Kalk, wie man diess so leicht beweisen kann, wenn man die Aloë des Handels mit Salzsäure behandelt. Endlich glaube ich, mit wenigen Worten beweisen zu können, dass die 3 Farbestoffe, die Peretti isolirte, nur Modificationen des Aloëtins sind; denn setzt man eine Auflösung des Aloëtins der Einwirkung der Luft aus, so sieht man sie nach und nach alle Nüancen von Gelbbraun bis zum Purpurroth annehmen.

Ich nahm die Elementaranalyse des Aloëtins vor und gebe sie hier nicht als exacte Formel für seine Zusammensetzung, als vielmehr als annäherndes Symbol:

		Aequivalente.	
Kohlenstoff	27,69	450	C_6
Wasserstoff	10,77	175	H_{14}
Sauerstoff	61,54	1000	O_{10}
	100,00	1625	$C_6 H_{14} O_{10}$.

Um zu erfahren, ob die Aloë in der Färberei angewendet werden könne, stellte ich mehrere Versuche an, und zugleich meine Unerfahrenheit in diesem Theile der Technologie bekennend, werde ich so kurz als möglich das Resultat meiner Untersuchungen vorlegen. Ich bediente mich zu diesen Versuchen einer gesättigten, kalt bereiteten Auflösung von Aloë, die ich der Einwirkung der Luft ausgesetzt hatte, bis jene Purpurfärbung eingetreten wäre, was 1—2 Monate Zeit erforderte. Diese Operation kann jedoch sehr abgekürzt werden, wenn man der Flüssigkeit einige Tropfen Kalilösung zusetzt; die Absorption findet dann schneller statt.

Frische Auszüge von Aloë zu benutzen, ist unmöglich, welches auch die Natur der angewandten Beize (*mordant*) sei; nicht nur, dass die erhaltenen Farben nicht gleichmässig auf dem Zeuge vertheilt sind, tritt noch der nachtheilige Umstand ein, dass die Färbung selbst dem Waschen mit siedendem Wasser nicht widersteht.

Die an der Luft veränderte, purpurfarbene Lösung giebt erst dann solide Tinten, nachdem man in das siedende Bad eine gewisse Quantität von Salpetersäure gegossen hat. Wolle, vorzüglich aber Seide, in eine solche Mischung getaucht, färben sich hochroth und diese Färbung widersteht siedendem Seifenwasser und selbst Laugen.

Ich hoffe, dass diese Färbemittel wegen der Wohlfeilheit der Aloë und der wenigen Kosten ihrer Zubereitung baldigste Anwendung finden werden.

Endlich muss ich noch hinzufügen, dass es mir nicht gelang, die Farbe der Aloë auf Zwirn oder auf Baumwolle zu fixiren; die darauf hervorgebrachte Färbung war schielend, blass und liess sich durch siedendes Wasser auswaschen.

Setzt man Indigo der Einwirkung oxydirender Körper aus, so erzeugt er eine Reihe von Producten, deren Ableitung vollkommen erklärt ist. Sie fängt beim Isatin an und endigt mit der Pikrinsäure. Schon lehrte uns Schunk aus der Aloë eine Reihe sehr interessanter Körper kennen, von denen der folgende Körper im Verhältniss Sauerstoff mehr enthielt, als man sich der Chrysolepinsäure näherte, die in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung der Pikrinsäure so ähnelt, dass sie mehrere Chemiker mit letzterer verwechselten *).

Begierig, zu wissen, ob man nicht in der Aloëtinreihe eine dem Isatin entsprechende Verbindung finden könne, unterwarf ich Aloë der Einwirkung der gebräuchlichsten oxydirenden Körper. Leider erreichte ich nicht das Ziel, das ich mir gesteckt hatte, ungeachtet der Mühe, die ich mir gab, die Natur und die Verhältnisse der angewandten Agentien zu wechseln.

Ich wendete Chromsäure und Salpetersäure an, ohne zum Ziel zu gelangen; bei diesem Verfahren stiess ich auf die Producte, die Schunk erhielt und über welche ich vorläufig folgende Resultate veröffentlichen kann:

1) Die Chrysamminsäure, wenn sie mit Ammoniak in Berührung

---

*) Die auch bekanntlich vollkommen identisch mit ihr ist. D. Red.

kommt, bildet ohne Zweifel zuerst doppelt-chrysamminsaures Ammoniak:

$$2\,(C_{15}\,H_2\,N_2\,O_{13})\,N\,H_3.$$

2) Doppelt-chrysamminsaures Ammoniak verwandelt sich in der Kälte in chrysammamsaures Ammoniak:

$$(C_{30}\,H_6\,N_5\,O_{25})\,N\,H_3.$$

3) Chrysammamsaures Ammoniak verliert bei der Temperatur des Siedepunctes des Wassers sein Ammoniak, und Chrysammamsäure bleibt zurück:

$$C_{30}\,H_6\,N_5\,O_{25}.$$

4) Chrysammamsäure verliert bei der Einwirkung sehr verdünnter und siedender Salpeter- und Schwefelsäure 1 Aequivalent Ammoniak und 1 Aeq. Wasser, und Chrysammelid bleibt zurück:

$$C_{30}\,H_2\,N_4\,O_{24}.$$

5) Chrysamminsäure giebt gleichfalls, unter der Einwirkung der siedenden und concentrirten Säure, Chrysammelid, indem es 2 Aeq. Wasser verliert.

6) Das Chrysammelid, welches auch sein Ursprung sei, giebt durch die längere oder kürzere Einwirkung des siedenden Wassers Chrysammamsäure.

7) Die Chrysammamsäure, ähnlich anderen Amidsäuren, erzeugt, wenn sie mit Alkalien oder starken Säuren behandelt wird, Chrysamminsäure und Ammoniak.

Die Chrysolepinsäure. Die Chrysolepinsäure zeigt eine grosse Analogie mit der Pikrinsäure. Beide haben gleiche procentische Zusammensetzung; beide bilden alkalische Salze, die schwer auflöslich sind, in der Wärme detoniren und endlich, nach Hoffmann, bei ihrer Behandlung mit einer Mischung von Salzsäure und chlorsaurem Kali Chloranil erzeugen.

Polychromsäure und *Cyanil.* Boutin erhielt, als er Aloë mit käuflicher Salpetersäure behandelte, ein rothes, in Wasser fast unlösliches Pulver, das es bald purpurroth färbte. Er

nannte es Polychromsäure. Ich überzeugte mich, dass dieses Product ein Gemisch von verharzter, in Wasser unlöslicher Aloë und Chrysamminsäure sei, denn als ich die Polychromsäure mit kleinen Portionen Aether wusch, löste sich der verharzte Theil auf, und als ich den Rückstand mit kohlensaurem Kali sättigte und in einer grossen Menge siedenden Wassers löste, erhielt ich, nach dem Erkalten, goldglänzende Blättchen von chrysamminsaurem Kali.

Boutin erhielt als Product der Destillation ein farbloses, flüchtiges, sehr giftiges Liquidum, dem er den Namen *Cyanil* gab; er gab übrigens die Art und Weise, es darzustellen, nicht an. Dieser Körper, den Schunk vergeblich darzustellen versuchte und der sich nur sehr zufällig erzeugt, ist, wenn ich nicht irre, ein Gemisch von Ameisen- und Blausäure in veränderlicheu Verhältnissen.

Ich habe immer die Bemerkung gemacht, dass die erstern Producte einer Destillation eines Gemisches von Salpetersäure und Aloë einen deutlichen Geruch nach Bittermandelöl, Ameisensäure und Narcissen verbreiteten. Sättigte man mit Bleiglätte die erhaltene, wohlriechende Flüssigkeit, so blieb nur ein Geruch, ähnlich den Blüthen der *Spiraea ulmaria*, und zwar auffallend stark. Die letzteren Producte der Destillation entwickelten einen bei weitem stärkern Geruch nach bittern Mandeln, die andern Gerüche nach Ameisensäure und Narcissen schienen verschwunden.

Lässt man Salpetersäure auf Aloë des Handels einwirken, so zeigt sich die oxydirende Wirkung der Säure zugleich auf die reinsten Theile (das Aloëtin) und auf die fremden Körper; daraus entsteht der Geruch nach Ameisensäure und deu Ulmariablüthen. In der zweiten Periode der Destillation, in welcher das Aloëtin schon in eigenthümliche Säuren umgewandelt ist, können nur noch die Unreinigkeiten angegriffen werden; Ameisensäure und Spiräaöl hören auf, sich zu erzeugen, und es entwickelt sich nur eine sehr geringe Menge von Blausäure, gemengt mit kohlensaurem Gase. Ausser diesen Nebenproducten bildet sich eine beträchtliche Quantität Kleesäure, und ich zweifle nicht, dass, wenn eines Tages die Aloë im Grossen in der Färberei angewendet, die Fabrication der letzteren mit vielem Vortheile betrieben werden wird.

Schliesslich mache ich noch die Bemerkung, dass die färb Eigenschaft der Polychromsäure nicht ihr, sondern der Chr minsäure zuzuschreiben sei. Da die erstere ein complexe duct von veränderlicher Zusammensetzung ist und man si der Färberei immer mehr bemüht, Farbstoffe von vollkomn Reinheit zu erzielen, um reinere und schönere Nüancen herv bringen, so verdiente obige Bemerkung um so mehr gemac werden. Demnach wird es von grossem Nutzen sein, Chrysammin anzuwenden, die nicht eine Spur von Aloëharz enthält. Die tenen Nüancen werden dann gleichförmiger sein und werden mehr hier und da jene schwarzen Pünctchen darbieten, die ma immer auf den Stoffen sieht, die mit Polychromsäure gefärbt

Die Einwirkung des Aetzkalks auf die Aloë ist eine sehr würdige. Man nimmt 100 Grammen Aloë und 50 Grm. Aet man pulvert beide Substanzen und siebt sie durch ein sehr Sieb. Es ist gut, keine stärkeren Portionen, als die oben gebenen, anzuwenden, ausserdem bilden sich leicht Nebe ducte, die dann schwer zu trennen sind. Man bringt die Su zen in eine steinerne oder gläserne, beschlagene Retorte, ve sie mit Vorlage und erwärmt mässig, bis man weisse Dämpf entzündbaren Gasarten sich entwickeln sieht; in diesem A blick nimmt man das Feuer unter der Retorte hinweg und lässt die Destillation sich selbst. Die Reaction ist dann seh haft, der Apparat füllt sich plötzlich mit weissen, undurch gen Dämpfen, entzündbare Gase entwickeln sich in Menge, i Innern der Retorte entsteht eine Art von lebhafter Bewegun an den Wänden der Vorlage sieht man ölige Tropfen von g Farbe herabrinnen. Man muss Sorge tragen, die Vorlage hörlich abzukühlen, damit die Dämpfe das ölartige Product fast ganz aus Aloïsol besteht, nicht mit sich hinausführen kö Vorzüglich wichtig ist es, nicht stärker zu heizen, in der Ab die Operation abzukürzen; die Reaction würde dann so heftig dass der Apparat unfehlbar in Stücke zerschmettert werden w Sobald die Entwickelung von Gasen und Dämpfen nachgelasse geht das ölartige Liquidum, ohne mit gasartigen Producten ge zu sein, über. Jetzt kann man ohne Nachtheil die Temperatur hen, mit der Vorsicht jedoch, sie so zu reguliren, dass die Flüss nur tropfenweise übergehe. So gelangt man allmählig bi Rothglühhitze; von da ab destillirt aber nur ein milchw

sser, welches kaum Aloïsol enthält. Man trennt nun die in Vorlage verdichteten Producte und verstärkt das Feuer. In sem zweiten Theile der Operation erblicken wir Erscheinungen, nlich denen, welche sich bei der trockenen Destillation der nen Aloë bei einer Temperatur von 140° zeigen. Um auf den sten Theil der Destillation mit dem Kalk zurückzukommen, so ass ich hinzusetzen, dass, da das Aloïsol nur eine sehr kleine enge bildet, es nothwendig ist, dieselbe Operation 5—6mal wiederholen und die Producte in einem luftdicht verschlosse- n Glase zusammen zu bringen. Nach Verlauf von 12 Stunden ben sich die Flüssigkeiten in 2 wohl zu unterscheidende Schich- n getheilt; die obere besteht aus Aloïsol, in unreinem, saurem stande, und die untere aus saurem, opalisirendem Wasser. sweilen kommt es vor, dass sich am Boden des Gefässes ige Tropfen eines gelbgrünen, nicht flüchtigen Oels befinden, e bei der Destillation mit den Dämpfen fortgerissen wurden.

Man hebt mit einer Pipette die Schicht, die aus Aloïsol be- ht, ab, wäscht sie mit Barytwasser, bis sie nicht mehr sauer agirt, entwässert sie endlich durch Digestion mit Chlorcal- um in zugeschmolzenen Röhren, um eine Wiederoxydation zu rmeiden. Um das Aloïsol vollkommen rein zu erhalten, muss n es noch ein- bis zweimal aus dem Oelbade destilliren und zwar r den Theil auffangen, der bei 130° übergeht; da es mit gros- r Leichtigkeit Sauerstoff aus der Luft absorbirt und hauptsäch- h bei einer Temperatur von 130°, so muss man das erste Dritt- eil des Destillats trennen und für die Analyse reserviren. Das zte Drittel wird noch hinlänglich rein sein, um die verschiede- n Reactionen zu beobachten. Die Gläser, in denen man den en oder den andern Theil aufbewahrt, müssen vor der Lampe geblasen und vor dem Sonnenlicht geschützt aufbewahrt wer- n. Hundert Theile Aloë liefern nur einen Theil völlig reines oïsol.

Eigenschaften des Aloïsols. Nach der Methode bereitet, e wir so eben angaben, stellt das normale Aloïsol eine farblose, er sehr schwach gelb gefärbte Flüssigkeit dar; sein Geruch ist bhaft und durchdringend und erinnert zugleich an Kartoffel- sel- und Bittermandelöl; es ist vollkommen unlöslich in Wasser, st sich aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Es

siedet bei 130°, seine Dichtigkeit beträgt 0,877 bei + 15°; eine Kälte von — 20° brachte es nicht zum Festwerden.

Das Aloïsol verhält sich in chemischer Beziehung wie ein Aldehyd; eben so wie dieses absorbirt es den Sauerstoff mit solcher Schnelligkeit, dass es hinreicht, es aus einem Gefässe in ein anderes zu giessen, um es sauer zu machen und dass es Lakmus röthe.

Wird es im wasserfreien Zustande mit trockenem Ammoniakgas in Berührung gebracht, so absorbirt es dasselbe bei niedriger Temperatur mit grosser Heftigkeit und bildet ein öliges, in Alkohol lösliches, in Aether und Wasser aber unlösliches Liquidum.

Diese Flüssigkeit, ohne Zweifel ammoniakalisches Aloïsol, ist so wenig haltbar, dass sie schon bei 1 oder 2° über 0 sich in Aloïsol und Ammoniakgas, welches entweicht, zersetzt. Setzt man zu dem ammoniakalischen Aloïsol, das man in ein kälteerzeugendes Gemisch gesetzt, etwas abgekühlte Schwefelsäure, so findet keine Reaction statt; sobald sich aber diese beiden Körper nur ein wenig erwärmen, tritt eine lebhafte chemische Wirkung ein und eine grosse Menge Aloïsol scheidet sich ab.

Um das ammoniakalische Aloïsol darzustellen, lässt man einen Strom trockenes Ammoniakgas in eine ätherische, wasserfreie Auflösung von Aloïsol, die mit einer Frostmischung umgeben ist, streichen. Man bemerkt bald auf dem Boden des Gefässes ein Oel sich ansammeln, das bei einer Temperatur von — 20° sehr flüssig ist und nur bei grosser Kälte oder unter grossem Drucke aufbewahrt werden kann. Nimmt man das ammoniakalische Aloïsol aus dem abkühlenden Gemisch und setzt es einer Temperatur von 1 oder 2° aus, so trennt es sich in entweichendes Ammoniakgas und in Normalaloïsol, das sich in der ätherischen Flüssigkeit auflöst. Lässt man von Neuem durch diese Auflösung einen Strom von Ammoniakgas streichen, so bildet sich abermals ammoniakalisches Aloïsol, das sich wieder in seine Bestandtheile trennt; auf diese Weise hat man eine unbegrenzte Reihe von Verbindungen und Zersetzungen. Nie konnte ich die Schwierigkeiten besiegen, die sich der Analyse dieses so ephemeren Products entgegenstellten, und es war mir unmöglich, genau das Volumen des Ammo-

niakgases zu messen, das das Aloïsol absorbirt, wenn man es mit letzterem unter Quecksilber zusammenbringt. In der That fand die Absorption nur bei einer Kälte von — 20° ungefähr statt; blieb sich nun das Niveau der Flüssigkeit gleich, so dass kein Ammoniakgas mehr aufgenommen wurde, so entfernte man das abkühlende Gemisch, das die Glocke umgab. Ehe man aber Zeit hatte, die Grade zu lesen, hatte sich schon ein grosser Theil Ammoniakgas von der Flüssigkeit getrennt. Wenn man in einem kleinen Ballon ein Gemisch von einer alkoholischen Lösung von Aloïsol, Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd gelinde erhitzt, so sieht man an den Wänden des Gefässes sich eine Schicht von metallischem Silber ansetzen, die den Tag darauf wie ein Metallspiegel glänzt. Verändert man die Dosis des Silbersalzes, so bekommt man metallische Niederschläge von Blau oder Violett in den verschiedensten Abstufungen. Es ist merkwürdig, dass sich diese verschiedenen Färbungen nicht erzeugen, wenn der Silberniederschlag so dünn ist, um das Licht hindurchzulassen; die Annahme der Physiker, dass nur Goldblättchen die Eigenschaft hätten, blaue Lichtstrahlen hindurchzulassen, scheint demnach nicht gegründet. Ich habe die Bemerkung gemacht, dass mit Aloë reducirtes Gold dem metallischen Silber täuschend ähnlich war; hielt man eine Röhre, die mit dem Goldanfluge versehen war, gegen das Licht, so nahm man wahr, dass nur die violetten Strahlen den metallischen Anflug passirten, eben so wie es beim Silber der Fall war. Die Metalle schienen also auf das Licht nur wie dünne Blättchen zu wirken und die Farbe des Goldes und des Silbers, die wir hierbei beobachteten, hing nicht von der Natur des Metalls, sondern von der Stärke der Metalllage ab. Becquerel beobachtete, durch Ueberziehen verschiedener Metalle mit einer dünnen Schicht von Bleioxyd, die verschiedensten Färbungen; Dupasquier wies nach, dass viele undurchsichtige, metallische oder nicht metallische Körper, wenn sie, in ein unfühlbares Pulver verwandelt, in Wasser suspendirt wurden, stets blaue Färbung hervorbrachten; daraus scheint zu folgen, dass Farben, die uns undurchsichtige Körper im Zustande der Zertheilung zeigen, nicht durch die Natur der Körper, sondern vielmehr durch den Grad der Zertheilung bedingt sind.

Die Aldehyde verwandeln sich oft in isomerische Körper, indem ein Molecül mehrere Male verdichtet ist. Ich versuchte

umsonst, mit dem Aloïsol ähnliche Transformationen zu erlangen; eben so wenig gelang es mir, ein Hydrat des Aloïsols darzustellen, obgleich ich **Bussy's** Methode, Oenantholhydrat zu bereiten, befolgte.

Wird Aloïsol der Luft ausgesetzt, so absorbirt es Sauerstoff mit Heftigkeit, es färbt sich braun und verwandelt sich in eine Säure, die schwerer als Wasser ist und die ich *Aloïsinsäure* nennen will. Recht schön kann man den Vorgang der Oxydation beobachten, wenn man folgendermaassen verfährt: Man bringt auf den Boden eines Probirglases ein Stückchen schwach mit Aether befeuchtetes Aetzkali und giesst darauf vorsichtig etwas Wasser. Letzteres kann nun nicht eher auf das Kali wirken, als bis der Aether verdrängt ist, und ehe diess geschieht, hat man hinlängliche Zeit, die nöthige Menge Wasser zuzusetzen. Jetzt setzt man einige Grammen Aloïsol hinzu, das vermöge seiner geringen specifischen Schwere auf dem Wasser schwimmt; bald aber wird das Aloïsol seine Sauerstoff absorbirende Wirkung äussern und sich in Aloïsinsäure verwandeln, die unter der Gestalt röthlicher Tropfen zu Boden fällt und dort in den untern Schichten, wo das Wasser mit Kali gesättigt ist, verschwindet. Wenn man, anstatt das Aloïsol der so geringen Oxydationskraft der atmosphärischen Luft auszusetzen, es der Einwirkung von Salpetersäure, Kupferoxyd, Chromsäure oder Chlorwasser unterwirft, so ist die Veränderung, die es erleidet, eine viel kräftigere und sie verdient wohl etwas näher betrachtet zu werden.

Wirkung der Chromsäure auf das Aloïsol. Ich brachte in eine kleine Pipette 2—3 Grammen Aloïsol; die beiden ausgezogenen Enden derselben wurden parallel umgebogen und die Spitzen abgebrochen: ich brachte sie nun in eine Retorte, die eine Auflösung von 10 Grammen krystallisirter Chromsäure in 30 Grammen Wasser enthielt. Der Hals der Retorte war ausgezogen und rechtwinklig gebogen; eine auf der einen Seite verkorkte Röhre diente zum Auffangen und war in kaltes Wasser getaucht. Ich erhitzte nun nach und nach die chromsaure Lösung: die Flüssigkeit in der Pipette fing an sich auszudehnen und ging durch die beiden Enden, mischte sich dann mit der Chromsäure und erlitt so ganz allmählig die Einwirkung derselben.

Die Reaction dauerte eine halbe Stunde lang; während derselben entwickelten sich Wasserdämpfe und kohlensaures Gas und

es entstand ein bemerkbarer Geruch nach bittern Mandeln. Das in dem Recipienten verdichtete Wasser war milchig, stark riechend und reagirte nicht sauer. In der Meinung, dass sich Bittermandelöl gebildet haben müsste, unterwarf ich von Neuem 10 Grammen Aloïsol einer gleichen Behandlung, die ich in 2 Pipetten vertheilte, und bediente mich zum Auffangen derselben Röhre, die ich zum ersten Versuche anwandte und die noch das milchige Wasser enthielt. Das auf diese Weise erhaltene Wasser war so undurchsichtig, dass es förmlich der Milch glich; mit etwas Aether geschüttelt, klärte es sich augenblicklich. Die ätherische Lösung wurde decantirt und in einem Uhrschälchen der Verdunstung überlassen; nach einigen Minuten war nur noch eine ölige Schicht übrig, die sich nach Verlauf einiger Tage in platte, prismatische Nadeln umgewandelt hatte. Sie wurden für Benzoësäure erkannt.

Hatte man anstatt der Chromsäure Kupferoxyd angewendet, so findet dieselbe Reaction statt, mit dem Unterschiede, dass man eine grössere Menge Kupferoxyd anwenden und die Temperatur bis auf 200° steigern muss.

Nach Vorstehendem ist es einleuchtend, dass sich das Aloïsol unter der Einwirkung der Chromsäure und des Kupferoxyds in Wasser, Kohlensäure und Bittermandelöl verändert.

Folgende Formel erläutert die Reaction:

$$C_{16} H_{12} O_6 + O_6 = C_{14} H_6 O_2 + C_2 O_4 + 6 HO.$$

Zwei Aeq. Aloïsol geben demnach mit 6 Aeq. Sauerstoff: 1 Aeq. Bittermandelöl, 2 Aeq. Kohlensäure und 6 Aeq. Wasser. — Schwache Salpetersäure verwandelt gleichfalls das Aloïsol in Bittermandelöl; da hierbei aber die Producte der Destillation sauer sind, so war ich eher versucht zu glauben, dass sich Blausäure gebildet habe. Wurde concentrirte Salpetersäure angewendet, so ging die Einwirkung unter Explosion vor sich und die Producte bestanden in einem dicken, theerartigen Oele, das fast gänzlich aus Aloïsinsäure gebildet war; bald aber veränderte sie sich in Pikrinsäure und in schön orangerothes, nach bittern Mandeln riechendes Harz, gemengt mit Krystallen von Oxalsäure. In diesen letzteren Producten konnte ich die Gegenwart von Benzoësäure nicht wahrnehmen; ohne Zweifel war sie durch die salpetrigsauren Dämpfe fortgerissen worden.

Chlorwasser verändert das Aloïsol in Aloisïnsäure, ohne dass die Bildung anderer Körper beobachtet wurde; es entwickelte sich nur ein leicher Bittermandelgeruch.

Das Aloïsol gab bei der Analyse:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet.
Kohlenstoff	—	61,54	60,28	60,42	61,54
Wasserstoff	7,71	7,68	—	7,26	7,69
Sauerstoff	—	30,78	—	32,32	30,77
		100,00		100,00	100,00

	Aequivalente.	
Kohlenstoff	600	C_8
Wasserstoff	75	H_6
Sauerstoff	300	O_8
	975	$C_8H_6O_8$.

Aloïsinsäure und aloïsinsaure Salze. Das Aloïsol, mit der Luft in Berührung gelassen oder der Einwirkung von Chlorwasser oder concentrirter Salpetersäure ausgesetzt, verwandelt sich in eine eigenthümliche Säure, die ich Aloïsinsäure nannte.

Die Aloïsinsäure stellt ein braunrothes Liquidum dar; sie ist schwerer als Wasser und löst sich in letzterem nicht auf; ihr Geruch erinnert an den des Bibergeils. Alkohol und Aether lösen sie in allen Verhältnissen. Im wasserfreien Zustande siedet sie bei 250°; da sie nicht flüchtig ist, so kann man leicht das Aloïsol von ihr trennen. Mischt man sie mit sehr concentrirten Lösungen von Kali oder Natron, so sättigt sie dieselben, ohne dass letztere ihre alkalische Reaction verlieren; sie vereinigt sich folglich mit den kohlensauren Alkalien, ohne daraus die Kohlensäure zu verjagen. Alle diese Verbindungen stellen amorphe Massen dar.

Der aloïsinsaure Baryt ist ein unlösliches, erdiges, merklich saures Pulver; man erhält ihn durch doppelte Zersetzung aus dem Kalisalze mit Chlorbaryum.

Alle aloïsinsauren Salze zersetzen sich beim Trocknen, selbst unter dem Recipient einer Luftpumpe, in ihre Elemente; behandelt man sie dann mit Aether, so wird die Säure aufgelöst und die Base bleibt zurück. Da sich die Aloïsinsäure so sehr leicht

an der Luft verharzt, so war es mir unmöglich, auch nur einigermaassen eine Uebereinstimmung in den Analysen zu erhalten.

Man weiss, dass die Aldehyde, in ihrer natürlichen Stellung zwischen dem Alkohol und den einbasischen Säuren, nur zwei Aequivalente Sauerstoff enthalten. Unter der Einwirkung oxydirender Körper treten 2 neue Aequivalente Sauerstoff in das Aldehydatom und ändern es in eine einbasische Säure um. So z. B. das Acetol: $C_4 H_4 + O_2$, das sich in Essigsäure umwandelt: $C_4 H_4 + O_4$, indem es 2 Aeq. O aufnimmt. Oenanthol: $C_{14} H_{14} + O_2$ unterscheidet sich nur von der Oenanthylsäure: $C_{14} H_{14} + O_4$ durch den geringeren Sauerstoffgehalt. Ich war nun begierig zu erfahren, ab das Aloïsol, $C_8 H_6 O_3$, bei seiner Verwandlung in Aloïsinsäure 1 oder 2 Aeq. Sauerstoff aufnähme. Im ersteren Falle wäre ihre Formel: $C_8 H_6 O_4$ und entspräche den einbasischen Säuren; im zweiten Falle würde die Formel sein: $C_8 H_6 O_5$ und diess wiche allerdings von dem allgemeinen Symbole der einbasischen Säuren ab; die Quantität Sauerstoff aber, die das Aloïsinaldehyd absorbirte, um in die entsprechende Säure umgewandelt zu werden, wäre genau dieselbe, die die andern Aldehyde zur analogen Umwandelung brauchten. Die Schwierigkeiten, die sich mir entgegenstellten, eine Aloïsinsäure von constanter Zusammensetzung zu erhalten, hinderten mich, die Aufgabe vollständig zu lösen.

Die Formel des Aloïsols stimmt ferner nicht, in Bezug auf den Wasserstoff, mit der allgemeinen Formel der Aldehyde; es enthält 2 Aeq. Wasserstoff weniger, als es der Theorie nach enthalten müsste; seine Formel ist: $C_8 H_6 O_3$ anstatt $C_8 H_8 O_3$. Mir will es scheinen, als wäre man bei Aufstellung der allgemeinen Formel der Aldehyde zu streng zu Werke gegangen und hätte dadurch ein Gesetz aufgestellt, von dem sich wohl noch mehr als eine Ausnahme finden wird. Nicht weniger kategorisch aufgestellte Principien für die Zusammensetzung des Alkohols wurden schon durch Laurent umgestürzt, welcher uns darthat, dass die Carbolsäure $C_{12} H_{15} O + HO$ die Rolle des Alkohols in allen ihren chemischen Verbindungen spiele, obgleich ihre chemische Zusammensetzung bedeutend von dem allgemeinen Symbol der Alkohole abweicht.

Ich darf daher wohl das Aloïsol zu der Classe der Aldehyde rechnen, zu denen es seinem chemischen Verhalten nach gehört, obgleich seine Zusammensetzung von diesen abweicht.

Wirkung des Chlors auf die Aloë. Die Wirkung des Chlors auf die Aloë in wässriger oder geistiger Lösung wurde bis jetzt noch nie Gegenstand einer Untersuchung. Man weiss nur, dass sich eine Art Harz bildet, welches dem ähnlich ist, das durch längere Einwirkung der atmosphärischen Luft erzeugt wird. Dieser Gegenstand verdient aber um so mehr untersucht zu werden, als die chlorhaltigen Körper, die sich in ähnlichen Umständen erzeugen, charakteristische Eigenschaften und schöne Krystallformen darbieten.

Aolë in wässriger Lösung. Bei allen folgenden Untersuchungen bediente ich mich einer kalt bereiteten Auflösung, die auf $\frac{2}{3}$ ihres Volumens abgedampft war, um weniger Flüssigkeit zu haben. Lässt man durch eine solche Auflösung einen Strom Chlorgas schnell streichen, so scheidet sich eine gelbe, flockige Masse ab, die, von den Gasblasen auf die Oberfläche gehoben, dort kleine Kugeln mit dünnen Wänden bildet. Diese Kügelchen setzen sich aneinander, bis ihr Gewicht so beträchtlich wird, dass sie untersinken. In dem Maasse, als sich die Ausscheidung dieser gelben Materie vermindert, sieht man die Aloëlösungen alle Nüancen des Saftgrüns (*vert de vessie*) annehmen; darauf theilt sich die Färbung selbst dem gelben Niederschlag mit und verschwindet noch nicht, wenn man auch die Einwirkung des Chlors längere Zeit fortsetzt. Unterhält man den Chlorstrom 24—36 Stunden, so entfärbt sich der Aloëniederschlag, der unterdessen schon blassgrün geworden, und verschwindet endlich gänzlich, in Oxalsäure, Salzsäure und Kohlensäure umgewandelt; ähnlich den meisten organischen Körpern, die man einer gleichen Behandlung unterwarf. Unterbricht man den Chlorstrom in dem Augenblicke, in welchem die Lösung und der Niederschlag die grüne Färbung am stärksten zeigen, und giesst man die überstehende, saure Flüssigkeit ab, so bemerkt man, dass am Boden und den Seiten des Gefässes eine harzähnliche, blätterartige Masse haftet, die, mit Wasser herausgespült, in eine Art von Brei verwandelt wird. Bringt man diese Masse auf ein Filter und wäscht sie mit siedendem destillirtem Wasser, so findet man in dem abgelaufenen

Wasser, ausser Salzsäure, eine merkliche Menge von schwefelsaurem Kalk und Oxalsäure.

Die mit Wasser erschöpfte Masse wird mit kaltem Alkohol behandelt, der ein braunes Harz auflöst, darauf mit siedendem, bis er sich blauroth färbt. Es bleibt dann auf dem Filter nur ein flockiger, schwach blau gefärbter Satz, der zum grössten Theile aus schwefelsaurem Kalk und coagulirtem Pflanzenalbumin (?) besteht. Dampft man die Auflösung, die man durch Behandeln der Aloë mit siedendem Weingeist erhielt, ab, so erhält man gemeinlich einen neuen chlorhaltigen Körper, welcher in seinen ersteren Krystallisationen die Form und das Ansehen der Gallussäure hat und den ich *Chloraloïl* nannte. Um ihn zu reinigen, ist es hinreichend, die Krystalle mit kaltem Alkohol zu waschen, bis sie vollkommen weiss sind, und sie dann ein- bis zweimal durch Auflösen in kochendem Weingeist umzukrystallisiren. Die Art und Weise, das Chloraloïl darzustellen, ist, wenn auch nicht schwierig, doch wenigstens unsicher; oftmals ereignet es sich, dass, wenn man gleich das angegebene Verfahren genau befolgt, man nicht eine Spur dieses Körpers erhält. Anfangs glaubte ich, er könne sich nur unter der Einwirkung der Sonnenstrahlen erzeugen; später sah ich aber ein, dass er auch ohne dieselben dargestellt werden konnte. Diese Anomalien bei der Darstellung chlorhaltiger Körper sind übrigens nicht neu, und Malaguti schon führte ein Beispiel an, das er bei der Bildung des Aethylchlorids beobachtete.

Eigenschaften des Chloraloïls. Das Chloraloïl krystallisirt in leichten, seidenglänzenden, schneeweissen Nadeln; sie sind sehr leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether, fast unlöslich aber in Wasser und kaltem Alkohol; concentrirte spirituöse Lösungen erstarren beim Erkalten zu einer Gallerte und bilden eine Art von verfilzter Krystallmasse. Bis zu 140° erwärmt, schmilzt das Chloraloïl zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erstarren zu einer krystallinischen Masse, aus mikroskopischen Parallelepipeden zusammengesetzt, gesteht. Erhitzt man das Chloraloïl in einer Retorte bis auf 155°, so siedet es und lässt sich ohne Rückstand destilliren. In dem Halse findet man Krystalle condensirt, die dieselbe Form und dieselben Eigenschaften haben als die durch einfaches Schmelzen bei 140° gewonnenen. Das Chloraloïl löst sich mit gelber Farbe in Schwefel-, Salpeter-

und Essigsäure und zersetzt sich dabei. Schüttelt man es mit Kali- oder Natronlösung zusammen und erwärmt darauf das Gemisch bis zum Sieden, so wird es vollständig zersetzt und bildet Chlorkalium oder Chlornatrium und kohlensaures Alkali. Ammoniak absorbirt das Chloraloïl in beträchtlicher Menge; die Auflösung geht von Gelb zu Roth über und schlägt mit Säuren gelbliche Flocken nieder, die ihrer Zusammensetzung nach in keinerlei Beziehung zum Chloraloïl stehen; wird die ammoniakalische Lösung bei gelinder Wärme verdampft, so erhält man nur Krystalle von Salmiak. Barytwasser löst das Chloraloïl leicht mit purpurrother Farbe auf; wird diese Auflösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so entfärbt sie sich in dem Maasse, als sich aus ihr Krystalle von Chlorbaryum absetzen. Bringt man Chloraloïl in geschmolzenes Aetzkali oder in eine sehr concentrirte Lösung desselben, so bildet es keine eigenthümliche Säure, sondern nur kohlensaures Kali und Chlorkalium.

Das Chloraloïl enthält:

	Berechnet.	Aequiv.	
Kohlenstoff	50,85	975	C_{13}
Chlor	23,08	442,6	Cl
Sauerstoff	26,07	500	O_5
	100,00	1917,6	$C_{13}\,Cl\,O_5$.

Man wird bemerkt haben, dass das Chloraloïl dem Chloranil in vielen Stücken ähnelt. Eben so, wie dieses, enthält es keinen Wasserstoff und besteht nur aus Kohlenstoff, Chlor und Sauerstoff; wie das Chloranil ist es in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, löslich in siedendem Alkohol und Aether; sich verflüchtigend, ohne sich zu zersetzen; beide endlich werden durch die Einwirkung des Chlors auf einen Farbstoff erzeugt. Das Chloraloïl unterscheidet sich jedoch vom Chloranil dadurch, dass ersteres durch alkalische Basen zersetzt wird. Bekanntlich verwandelt sich das Chloranil $C_6\,Cl_2\,O_2$ unter der Einwirkung des Kali's oder Natrons in Chloranilsäure $C_6\,Cl\,O_3$; es verliert 1 Aeq. Chlor und nimmt 1 Aeq. Sauerstoff auf.

Das Chloraloïl dagegen zersetzt sich in Kohlensäure und Chlor, die sich beide mit dem Alkali vereinigen; vielleicht ist

die schwache Menge Chlor und die grosse Quantität Kohlenstoff Schuld an dieser sonderbaren Zersetzungsart.

Das braune Harz. Das braune Harz, das man so leicht durch kalten Alkohol vom Chloraloïl trennen kann, mit dem es bei der Einwirkung des Chlors entstand, besteht nach dem Trocknen aus glänzenden, kohlschwarzen Schuppen, die keine Spur von Krystallisation zeigen. Es löst sich in Alkohol und Aether, nicht aber in Wasser, verhält sich zu den Basen als schwache Säure und bildet mit ihnen unkrystallisirbare Salze ohne besonderes Interesse. Concentrirte Salpetersäure verwandelt das braune Harz in Oxalsäure; zugleich entbinden sich stechende, die Augen heftig reizende Dämpfe, die ohne Zweifel die ganze Menge Chlor enthalten, die der harzige Körper einschloss.

Der blaue Körper. Ich habe schon erwähnt, dass, wenn man das rohe Product, das durch die Einwirkung des Chlors auf Aloëlösung entstand, allmählig mit Wasser, kaltem und siedendem Alkohol erschöpft, auf dem Filter blaue Flocken, mit schwefelsaurem Kalk untermengt, zurückbleiben. Diese Flocken sind zuweilen von eben so intensiv blauer Farbe als das Berlinerblau und scheinen gänzlich aus mit Salzsäure gefärbtem, coagulirtem Pflanzeneiweiss zu bestehen. Die zu kleine Menge des blauen Körpers erlaubte mir nicht, mich von seiner wahren Zusammensetzung zu überzeugen; durch die Wärme wurde er unter Ammoniakentwickelung zerstört; Kali entfärbte ihn nicht, und obgleich mit Alkohol ausgezogen, gab er doch eine Auflösung, die täuschend den Dichroïsmus des wässrigen Lakmusauszugs nachahmte. Eine Eigenthümlichkeit der Chrysamminsäure, die von Barreswill entdeckt wurde, führte mich zuerst auf den Gedanken, dass die Ursache der Bildung dieses blauen Körpers eine andere sein könne, als ich oben angab; in der That ist eine Spur von Chrysamminsäure hinreichend, harzigen Körpern eine mehr oder minder deutliche blaue Färbung zu ertheilen. Diesen Umstand erwägend, wäre es wohl nicht unmöglich, anzunehmen, dass das Chlor, indem es einen Theil der Aloë oxydirt, Chrysamminsäure gebildet habe, die auf den Ueberschuss des braunen Harzes gewirkt und jene blaue Färbung hervorgebracht hätte; überlegt man aber andererseits, dass sich bei der Einwirkung des Chlors auf Aloë nicht allein keine Chrysamminsäure bildet, sondern auch, dass die Chrysamminsäure nicht im Stande ist, jenes braune Harz blau

zu färben, so muss man wohl die erstere Ansicht verlassen und sich an wahrscheinlichere Conjecturen halten.

Aloë in weingeistiger Auflösung. Die Wirkung des Chlors auf die alkoholische Lösung der Aloë ist mindestens eben so merkwürdig als die Entstehung des Chloraloïls; da aber die Elemente des Alkohols bei der Bildung chlorhaltiger Producte sich betheiligen, so sind die Erscheinungen complicirter.

Ehe ich die analytische Erläuterung versuche, werde ich die Erscheinungen bemerken, die sich darbieten, wenn man einen Strom feuchtes Chlorgas durch eine concentrirte Lösung von Aloë in Alkohol von 0,80 (33° Beaumé) leitet. Bei den erstern Gasblasen bräunt sich die schon ziemlich dunkle Flüssigkeit noch mehr, klärt sich etwas, nimmt eine blasse Orangefärbung an und theilt sich endlich in zwei Schichten; die erste besteht aus Alkohol, in dem chloralkoholisches Oel, Salzsäure und Essigäther aufgelöst sind; die zweite oder untere ist halbflüssig und besteht aus einem orangerothen Harze, von dem eine Portion chloralkoholischen Oels nur mit vieler Mühe zu trennen ist. Scheidet man dieses Harz von der übrigen Flüssigkeit und löst es von Neuem in Alkohol, um es der Einwirkung des Chlors auszusetzen, so ist es nach einigen Tagen völlig zerstört und es bleibt nichts als ein Gemisch chlorhaltiger Körper, die aus den Elementen des Alkohols gebildet wurden. Wenn man, anstatt die Chlorentwickelung bis zur vollständigen Zerstörung des Harzes fortzusetzen, sie in dem Augenblicke unterbricht, wo die Flüssigkeit vom Orangerothen in's blasse Gelbe übergeht, so erhält man als Hauptproduct der Reaction einen chlorhaltigen, vollkommen krystallisirbaren Körper, den ich *Chloralis* nennen will. Da sich die Einwirkung des Chlors anfangs auf die Aloë beschränkt, so muss man die Operation unterbrechen, ehe dieselbe ganz zerstört ist; es bilden sich auf diese Weise nur sehr wenig chloralkoholische Körper und die Reinigung des Chloralis ist weit leichter vorzunehmen. Das Chloralis wird leicht durch Salzsäure zersetzt, es ist daher nothwendig, es aus der Flüssigkeit zu bringen, in der es gebildet wurde. Zu diesem Zwecke giesst man die spirituöse Flüssigkeit von blasser Orangefarbe in eine weite Schale und erwärmt im Wasserbade bis zu 60—80°; hat man es mit einem Quart Flüssigkeit zu thun, so reichen zwei

tunden hin, um den grössten Theil der Salzsäure, des Essigäthers nd des Aldehyds zu trennen. Alsdann setzt man der rückbleienden Flüssigkeit das Doppelte ihres Volumens an kaltem Waser zu und bald entsteht ein häufiger, zeisiggrüner Niederschlag on Chloralis, mit chloralkoholischem Oele und orangerothem Harze verunreinigt. Wenn sich der Niederschlag vollständig geetzt hat, so giesst man die überstehende Flüssigkeit ab und setzt ie zu neuen Präcipitationen bei Seite und bringt das unreine Chloralis auf ein Filter, um es von dem grössten Theile der sauren Flüssigkeit zu trennen, womit sie getränkt ist. Darauf behandelt man sie mit destillirtem Wasser und lässt die Auflösung sieden. Die Salzsäure verflüchtigt sich und das orangefarbene Harz, welches nur durch die Salzsäure in Auflösung gehalten wurde, scheidet sich in braunen Flocken ab, die in der Mitte der kaum strohgelb gefärbten Flüssigkeit schwimmen; man bringt letztere unmittelbar auf ein angenässtes Filter. Das Papier hält die letzten Spuren von Harz zurück und das Filtrat setzt beim Erkalten ein gelbes Pulver ab, welches, mit blossen Augen besehen, keine krystallinische Beschaffenheit zu haben scheint; unter dem Mikroskop aber erblickt man kleine Nadeln in sternförmigen Gruppen. Das Chloralis enthält immer noch Spuren des chloralkoholischen Oels und von diesen kann es nur durch Austrocknen und Behandeln mit kaltem Aether befreit werden. Um es vollkommen zu reinigen, hat man es nur noch in Alkohol aufzulösen; wird diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so setzt sie das Chloralis in kleinen, seidenglänzenden, biegsamen, schwefelgelben Nadeln ab, die mit vielem Glanze begabt und geruchlos sind.

Eigenschaften des Chloralis. Das Chloralis ist wenig löslich in kaltem Wasser, so wie auch selbst in siedendem Aether; es löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und siedendem Wasser. Die nadelförmigen Krystalle, die sich aus einer alkoholischen Lösung absetzen, unterm Mikroskop geprüft, bestehen aus vierseitigen Prismen mit sehr scharfen Spitzen. Erwärmt, schmilzt das Chloralis, ohne sich zu zersetzen, bei + 70° und lässt kein Wasser entweichen, vorausgesetzt, dass es vorher gehörig getrocknet war. Bei 180° bläht es sich stark auf und färbt sich rothbraun, bei 200° zersetzt es sich vollständig und

man sieht ein braunes Oel überdestilliren, mit Dämpfen von wässriger Salzsäure.

Kali, Natron und Ammoniak lösen das Chloralis mit gelbbrauner Farbe; sättigt man das Alkali mit einem Ueberschusse von Säure, so schlagen sich orangegelbe Flocken nieder, die keine Analogie mit dem Chloralis darbieten. Siedet man letztere mit Kali oder Natron in verdünnter oder concentrirter Auflösung, so entsteht, wie bei dem Chloraloïl, kohlensaures Kali und Chlorkalium. Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure lösen es leicht auf: bringt man unmittelbar eine Quantität Wasser in die saure Auflösung, so schlägt sich daraus das Chloralis unverändert nieder; überlässt man aber die Auflösung einige Zeit sich selbst, so wird es vollständig zersetzt. Das Chloralis bietet also durch die Art seiner Veränderung unter der Einwirkung der Basen einige Aehnlichkeit mit dem Chloraloïl dar; seine Elementarzusammensetzung, seine Nichtflüchtigkeit und endlich seine Auflöslichkeit in Alkohol und Wasser unterscheiden es von letzterem.

Das Chloralis besteht aus:

	Berechnet.	Aequiv.	
Kohlenstoff	55,86	750	C_{10}
Wasserstoff	3,72	50	H_4
Chlor	32,97	442,6	Cl
Sauerstoff	7,45	100	O
	100,00	1342,6	$C_{10}H_4ClO$.

Die Elemente des Alkohols und der Aloë tragen gleichmässig zur Bildung des Chloralis bei; der Vorgang kann auf folgende Weise ausgedrückt werden:

$$C_6H_{14}O_{10} + C_4H_6O_2 + Cl_6 = C_{10}H_4ClO + H_{11}O_{11} + Cl_5H_5$$

d. h. 6 Aeq. Chlor, indem sie auf 1 Aeq. Aloëtin und 1 Aeq. Alkohol einwirken, bilden 1 Aeq. Chloralis, 11 Aeq. Wasser und 5 Aeq. Salzsäure.

Das orangerothe Harz. Das orangerothe Harz, welches sich zugleich mit dem Chloralis bildet, stellt nach dem Austrocknen röthliche Schuppen dar, die in Wasser unlöslich, leicht lös-

lich aber in Aether, Alkohol und den Alkalien sind. Mit Salpetersäure erwärmt, nimmt es eine schöne rothe Farbe an, ähnlich der des Rothbleierzes, dann löst es sich auf, entfärbt sich und zersetzt sich vollständig in Kohlen- und Ameisensäure. Dampft man die salpetersaure Lösung zur Trockne ab, so bleibt nur ein wenig schwefelsaurer Kalk als Rückstand. Einmal jedoch erhielt ich eine ziemliche Menge eines Körpers, der in seinen Eigenschaften mit der Korksäure übereinstimmte.

Die hauptsächlichsten Beobachtungen, die in dem zweiten Theile der Untersuchung dargethan wurden, lassen sich in folgendes Resumé zusammenfassen:

1) Das Aloëtin, welches die Aloë bildet und ihr alle ihre Eigenschaften ertheilt, muss als wahrer Farbstoff betrachtet werden. Mit ulminsaurem Kali, phosphorsaurem, schwefelsaurem und kohlensaurem Kalk, Gallussäure und endlich Pflanzeneiweiss gemengt, bildet das Aloëtin die Aloë, wie sie im Handel vorkommt.

2) Das reine Aloëtin besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; es ist folglich stickstofffrei. Der trocknen Destillation unterworfen giebt also weder das Aloëtin noch die Aloë Ammoniak oder ammoniakalische Verbindungen.

3) Wässrige Auflösungen der Aloë längere Zeit der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt, erleiden eine eigenthümliche Modification, in Folge deren sie vortheilhaft in der Seidenfärberei angewendet werden können.

4) Aloë, wenn sie der Einwirkung schwach oxydirender Körper ausgesetzt wird, verwandelt sich in Ulminsäure; zugleich entbinden sich Gasarten, die aus Kohlensäure, Ameisensäure und Spuren von Blausäure bestehen.

5) Wird Chrysamminsäure in Ammoniak gelöst und erwärmt, so bildet sich eine Amidsäure: die Chrysammamsäure.

6) Verdünnte und siedende Salpeter- und Schwefelsäure verändert die Chrysammamsäure in *Chrysammelid;* letzteres erzeugt sich auch durch Sieden der Chrysamminsäure in concentrirter Schwefelsäure.

7) Wird Aloë mit der Hälfte ihres Gewichts an Aetzkalk gemischt und der trocknen Destillation unterworfen, so giebt sie, ausser mehreren Nebenproducten: *Aloïsol*, welches dem Aldehyd entspricht. Nach der Art und Weise, wie sich das Aloïsol oxydirt, bildet es bald Bittermandelöl und Kohlensäure, bald Aloïsinsäure, bald endlich Pikrin- und Oxalsäure, mit einem nicht untersuchten rothen Harze vermengt.

8) Leitet man einen Strom Chlorgas in eine wässrige oder weingeistige Lösung der Aloë, so erhält man Chloraloïl und Chloralis. Ersteres enthält keinen Wasserstoff und nähert sich dem Chloranil. Das Chloralis bildet sich auf Kosten der Aloë und des Alkohols.

XXXII.

Ueber den polymeren Isomorphismus.

Von

C. F. Naumann.

Die Idee des polymeren Isomorphismus konnte nicht leicht einen ansprechenderen Beweis finden, als denjenigen, welcher durch die bekannte Chrysolithform des Serpentins von Snarum und durch Scheerer's Analyse dieses Serpentins geliefert worden ist. Ob wir aber deshalb berechtigt sind, *alle* (theils wirkliche, theils sogenannte) Serpentine, ohne vorherigen Nachweis ihres Isomorphismus mit Chrysolith, *derselben* Beurtheilung zu unterwerfen, diess möchte ich bezweifeln.

Es fordert nämlich die Theorie des polymeren Isomorphismus die Erfüllung *zweier* Bedingungen, einer *stöchiometrischen* und einer *morphologischen*. Denn erstens muss sich die quantitative Zusammensetzung zweier nach dieser Theorie zu vergleichenden Körper dermaassen herausstellen, dass die stöchiometrischen Verhältnisse, welche die polymere Isomorphie voraussetzt, mit hinreichender Genauigkeit, d. h. approximativ so weit erfüllt sind, als es unter Zulassung unvermeidlicher Fehler der Analysen erwartet werden kann. Zweitens ist es aber wohl eben so

nothwendig, dass die Krystallformen beider Körper in hinreichender Uebereinstimmung erkannt worden sind, weil ausserdem die Idee eines Isomorphismus überhaupt gar nicht gerechtfertigt sein würde.

Die Fähigkeit des Wassers und der Magnesia, sich in ihren Verbindungen gegenseitig isomorph zu vertreten, würde eine grosse Aehnlichkeit ihrer beiderseitigen Krystallformen voraussetzen lassen. So weit man bis jetzt beide Substanzen im krystallisirten Zustande kennen gelernt hat, ist diess nun freilich *nicht* der Fall. Der Periklas, welcher sich als krystallisirte Magnesia betrachten lässt, gehorcht den Gesetzen des Tesseralsystems *); das Eis, oder die Substanz HO im starren und krystallisirten Zustande, zeigt hexagonale Formen. Man könnte zwar die Möglichkeit des Dimorphismus für beide Substanzen in Anspruch nehmen, würde aber damit den Grund und Boden der Erfahrung verlassen und eine neue Hypothese einführen.

Doch es ist ja nicht Isomorphismus mit Magnesia schlechthin, sondern *polymerer* Isomorphismus, welcher für die Substanz Wasser geltend gemacht wird; also die Fähigkeit derselben, zu je *drei* Atomen ausgebildet, oder als $H_3\ O_3$, mit *einem* Atom Magnesia isomorph zu sein **). Da nun die Mehrzahl der Chemiker in den Aequivalentzahlen die relativen Gewichte *wirklicher Atome* erkennt, und da man über die gegenseitige Lagerung und Umlagerung dieser Atome schon mancherlei Gesetze gefunden zu haben glaubt, so würde man vielleicht keinen Anstand nehmen, ein neues derartiges Gesetz darin zu vermuthen, dass sich je drei Atome Wasser unter gewissen Umständen zu einem zusammengesetzten Atome von tesseraler Krystallform vereinigen können. Es bedarf jedoch kaum der Bemerkung, dass ein solcher Schematismus zwar zur *Versinnlichung* der Idee benutzt werden kann,

---

*) Scacchi, dem wir die Kenntniss dieses interessanten Minerals verdanken, giebt das Octaëder als die Form, und die Flächen des Hexaëders als die Spaltungsflächen desselben an.

**) Es wird hiermit eigentlich die Vorstellung eingeführt, dass die Substanz Wasser ausser ihres *gewöhnlichen* Zustandes noch eines *zweiten*, polymeren Zustandes fähig ist, in welchem sie sich zu jenem ungefähr so verhalten würde, wie die Metaphosphorsäure zur gewöhnlichen Phosphorsäure.

dass ihm aber zur *Begründung* derselben jede Beweiskra
mangelt.

Wenn also die bis jetzt bekannten Krystallformen der Ma
nesia und des Eises *keinen* morphologischen Beweis für d
Theorie des polymeren Isomorphismus liefern, so wird man u
so eifriger bemüht sein müssen, dergleichen Beweise in de
Krystallformen gewisser *Verbindungen* aufzusuchen, in welch
Magnesia und Wasser als wesentliche Bestandtheile auftreten.

Der geniale Begründer der Theorie hat uns zuvörderst zu
solche Beweise in dem Isomorphismus von Cordierit und Asp
siolith einerseits, so wie von Serpentin und Chrysolith andererse
geboten; Beweise, welche auf den ersten Blick so überzeuge
erscheinen, dass man keinen Anstand nehmen möchte, allen b
den eine vollkommene Gültigkeit zuzugestehen. Dennoch ha
ich geglaubt, in Betreff des Aspasiolithes auf einige Bedenk
verweisen zu müssen*), vor deren Beseitigung mir dieses Mine
keinen ganz vollgültigen Beweis zu liefern scheint. Was ab
den Serpentin anlangt, so ist nicht zu läugnen, dass die Verhä
nisse der Snarumer Varietät zu dem Chrysolithe in Scheere
Theorie eine äusserst einfache und gefällige Erklärung find
welche kaum durch eine andere Erklärung ersetzt werden ka
weil nach dem einstimmigen Zeugnisse aller Derer, welche d
Serpentin von Snarum an Ort und Stelle genau untersucht hab
an eine Entstehung desselben durch Umwandlung nicht zu d
ken sein soll. Indessen wurde schon im Eingange dieses A
satzes bemerkt, dass wir deshalb noch nicht befugt sind, *diese*
Folgerung auf alle übrigen Serpentine und serpentinähnlic
Mineralien ohne weiteres auszudehnen, so lange für sie der I
morphismus mit Chrysolith noch unerwiesen ist; wie er d
z. B. für den wahrscheinlich monoklinoëdrischen Marmalith u
für den von Beck analysirten „blätterigen" Serpentin schw
lich zu erweisen sein dürfte **).

---

*) S. d. Journ. Bd. XL, S. 1 ff.

**) Uebrigens stimmt Scheerer's Analyse sehr gut mit der bek
ten Formel des Serpentins: $\dot{M}g_3\,\dddot{S}i_2 + 2\dot{H}$, sobald man die 2,39 P
Thonerde zur Kieselsäure rechnet, wie diess durch Hartwall's frü
Analyse gerechtfertigt zu sein scheint.

Wenn daher auf der einen Seite eine Verallgemeinerung der aus den Verhältnissen des Snarum-Serpentins gezogenen Folgerungen nur mit einiger Vorsicht und unter Beachtung der dabei zu berücksichtigenden *morphologischen* Bedingung gestattet sein dürfte, so führt uns auf der andern Seite die Scheerer'sche Abhandlung so zahlreiche und so interessante Beispiele von *stöchiometrischer* Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung vor, dass es der Mühe werth erscheint, die *Bedingungen* aufzusuchen, unter welchen eine solche Uebereinstimmung und mit ihr zugleich die stöchiometrische Berechtigung der neuen Lehre stattfinden wird.

Wir wollen uns dabei zunächst auf *Silicate* beschränken, weil die Mehrzahl der von Scheerer aufgeführten Beispiele zu dieser Classe von Salzen gehört, und weil die Betrachtung wesentlich dieselbe bleibt, *welche* Säure auch vorausgesetzt werden mag. Auch wollen wir zuvörderst *solche* Silicate voraussetzen, aus deren Analyse sich ganz ungezwungen eine einfache Constitutionsformel ableiten lässt.

Nennen wir nun diese Formel die *ursprüngliche* Formel, und die nach der Theorie des polymeren Isomorphismus gemodelte Formel die *reducirte* Formel, so handelt es sich um die Ermittelung der Bedingungen, unter welchen die ursprüngliche Formel in die reducirte Formel übersetzt werden kann, ohne den Resultaten der Analyse Gewalt anzuthun.

Die nach der gewöhnlichen Weise berechnete Analyse eines wasserhaltigen Silicates der Basen $\dot{R}$ führe also auf die ursprüngliche Formel:

$$\dot{R}^q \, \dddot{Si}^p + t\dot{H},$$

nach welcher es ein $\frac{p}{q}$-kieselsaures Salz mit t Atomen Wasser sein würde; dann sind 16 p und 8 t die Sauerstoffgehalte der Kieselsäure und des Wassers, während der summarische Sauerstoffgehalt der Basen mit x bezeichnet werden mag.

Da nun ein $\frac{p}{q}$-Silicat vorausgesetzt wird, so muss sich der Sauerstoff der Kieselsäure zu dem der Basen verhalten wie 2p : q; also wird

$$16\,p : x = 2p : q,$$
woraus folgt $x = 8q$.

Soll nun die nach der Theorie des polymeren Isomorphismus reducirte Formel z. B. auf ein *halb*kieselsaures Salz führen, so muss

$$16\,p = 8\,q + \tfrac{8}{3}\,t$$

oder auch

$$6\,p = 3\,q + t$$

sein; welches die dem vorausgesetzten Falle entsprechende Bedingungsgleichung ist, aus der sich sofort nachstehende Resultate ablesen lassen:

1) Ist das gegebene Silicat ein halbkieselsaures Salz, so ist die Reduction eigentlich unmöglich, oder es würde doch nur ein sehr geringer Wassergehalt eine approximative Reduction gestatten.

2) Ist das gegebene Silicat ein $\frac{2}{3}$-kieselsaures Salz, so wird es 3 Atome Wasser halten müssen.

3) Ist es ein $\frac{3}{4}$-kieselsaures Salz, so werden 6 Atome Wasser erfordert.

4) Ist es ein einfach-kieselsaures Salz, so werden wiederum 3 Atome Wasser vorhanden sein müssen.

5) Ist es ein $\frac{4}{3}$-kieselsaures Salz, so sind 15 Atome Wasser erforderlich, u. s. w.

Soll dagegen die reducirte Formel ein *einfach*-kieselsaures Salz darstellen, so wird die Bedingungsgleichung

$$3\,p = 3\,q + t$$

werden; und allgemein, soll dieselbe ein $\frac{p'}{q'}$-kieselsaures Salz repräsentiren, oder dem Schema

$$(\dot{R})^{q'}\,\dddot{Si}^{p'}$$

entsprechen, so ist die alle Fälle begreifende Bedingungsgleichung:

$$3\,p\,q' = p'\,(3\,q + t).$$

Wenden wir diess auf einige von Scheerer aufgeführte Mineralien an.

Der Gymnit, der Villarsit, der Deweylit, der Dermatin, der Chrysotil und der Chlorophäit lassen sich nach Scheerer insgesammt, wenigstens approximativ, als halbkieselsaure Verbindungen darstellen.

Der Gymnit ist nach Thomson's Analyse $\dot{M}g_4 \dddot{S}i_3 + 6 \dot{H}$, der $\frac{3}{4}$-kieselsaure Magnesia mit 6 Atomen Wasser; er hält also genau so viel Wasser, als zur Bildung der reducirten Formel gefordert wird, die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung muss nothwendig stattfinden, und die erstere ist wenigstens stöchiometrisch gerechtfertigt.

Der Deweylit ist nach der von Shepard mitgetheilten Analyse sehr nahe $\dot{M}g_3 \dddot{S}i_2 + 3H$, oder $\frac{2}{3}$-kieselsaure Magnesia mit 3 Atomen Wasser; er entspricht also der Bedingungsgleichung, und die reducirte Formel muss zutreffen.

Der Villarsit lässt sich nach der Analyse von Dufrénoy als halbkieselsaure Magnesia mit $\frac{1}{2}$ Atom Wasser betrachten. Nun gestatten halbkieselsaure Salze eigentlich keine Reduction der Formel, wenn solche wiederum ein halbkieselsaures Salz geben soll; weil jedoch in diesem Falle der Wassergehalt gering ist und doch nur der dritte Theil desselben in Rücksicht kommt, so wird die Reduction annäherungsweise gestattet sein.

Der Dermatin hat nach den Analysen von Ficinus eine zu unbestimmte Zusammensetzung, als dass eine bestimmte Formel für ihn aufgestellt werden könnte.

Der Chrysotil hat die Zusammensetzung vieler Serpentine, d. h. er ist $\frac{2}{3}$-kieselsaure Magnesia mit 2 Atomen Wasser; die Sättigungsstufe der Kieselsäure würde für die reducirte Formel eigentlich 3 Atome Wasser fordern, wie bei dem Deweylit; daher gelingt auch die Reduction weniger genau als für diesen.

Der Chlorophäit ist nach Forchhammer's Analyse wesentlich $\frac{4}{3}$-kieselsaures Eisenoxydul mit 18 Atomen Wasser, während die reducirte Formel nur 15 Atome erfordert.

Auf ähnliche Weise wird man aus der Gleichung

$$3\,p = 3\,q + t$$

die Anzahl der Wasseratome bestimmen können, welche für den Pikrophyll, den Aphrodit und die nächstfolgenden, von Schee-

rer aufgeführten Mineralien erforderlich sein würden, deren reducirte Formel ein *einfach*-kieselsaures Salz darstellen soll. Auch lassen sich natürlich dieselben Betrachtungen nicht nur für alle übrigen etwa vorausgesetzten Sättigungsstufen der Kieselsäure, sondern auch für alle möglichen Salze der Basen $\dot{R}$ durchführen, in welchen irgend eine andere Säure statt der Kieselsäure auftritt.

Indessen, die Theorie des polymeren Isomorphismus macht wohl keineswegs Anspruch darauf, in *allen* denjenigen Fällen ihre Anwendbarkeit geltend zu machen, wo schon eine *einfache* und *ansprechende* Constitutionsformel gegeben ist; vielmehr soll wohl ihre hauptsächliche Brauchbarkeit darin bestehen, dergleichen Formeln gerade in *solchen* Fällen herbeizuschaffen, bei welchen diess nach der gewöhnlichen Interpretation nur schwierig oder gar nicht gelingen will. Demgemäss würde, wie Scheerer gezeigt hat, die neue Lehre wesentlich den Vortheil gewähren können, nicht nur *einzelne* wasserhaltige Salze, deren Analyse durch *keine* wahrscheinliche Formel dargestellt werden kann, auf eine *einfache* Formel zurückzuführen, sondern auch *ganze Gruppen* von wasserhaltigen Salzen, deren Analysen sehr *verschiedene* und z. Th. *un*wahrscheinliche Formeln erfordern würden, in einer *einzigen* und einfachen Formel zusammenzufassen.

Nehmen wir also z. B. an, die Analyse habe für irgend ein Silicat

s Procent Kieselsäure,
r Procent Basen $\dot{R}$ und
a Procent Wasser

in solchen Verhältnissen ergeben, aus welchen sich keine einfache und ansprechende Constitutionsformel ableiten lässt. Soll nun dasselbe Silicat in seiner reducirten Formel als ein $\frac{p}{q}$ - kieselsaures Salz oder als

$$(\dot{R})^q \dddot{Si}^p$$

hervortreten, so wird, wenn wir den Sauerstoff der Basen mit x bezeichnen, die Gleichung

$$x = \frac{8}{31}\frac{qs}{p} - \frac{8}{27}a$$

erfüllt sein müssen, welche man, in Berücksichtigung dessen, dass alle und selbst die genauesten Analysen doch nur mehr oder weniger approximative Resultate liefern, ohne Fehler

$$x = 0{,}26\, s\frac{q}{p} - 0{,}3\, a$$

schreiben kann. Diese Gleichung lässt sich als Prüfstein für die Anwendbarkeit der Theorie benutzen. Ist nur eine einzige Basis, z. B. $\dot{M}g$, oder $\dot{F}e$, u. s. w. vorhanden, so kann man statt x sogleich 0,4 r, oder 0,22 r u. s. w. schreiben, auch für s den Werth 100—r—a substituiren, wodurch die Bedingungsgleichung nur noch von a und r allein abhängig wird.

Die Verbindungsstufe der Kieselsäure in dem vorausgesetzten Salze bestimmt sich durch:

$$\frac{p}{q} = \frac{0{,}26\, s}{x + 0{,}3\, a}.$$

Uebrigens wird man wegen der unvermeidlichen Fehler der Analysen niemals darauf rechnen können, dass vorstehende Gleichungen ganz streng erfüllt sein werden; vielmehr wird sich in der Regel entweder auf der einen oder auf der andern Seite ein kleiner Ueberschuss herausstellen, so dass also gewöhnlich

$$x = 0{,}26\, s\frac{q}{p} - 0{,}3\, a \pm d$$

gefunden werden wird. Dieser Ueberschuss kann jedoch nur bis zu einer gewissen Grösse zulässig sein, wenn man sich nicht in das Gebiet leerer Hypothesen verirren will. Soll er z. B. bis 1 Procent betragen können, was in manchen Fällen wohl gestattet ist, so würden durch

$$x = 0{,}26\, s\frac{q}{p} - 0{,}3\, a \pm 1$$

die erlaubten Grenzen bestimmt sein, innerhalb welcher der Werth von x schwanken darf.

Sollen irgend zwei verschiedentlich zusammengesetzte Silicate mit s und s' Procent Kieselsäure, r und r' Procent Basen Ṙ, und a und a' Procent Wasser *dieselbe* reducirte Formel geben, so muss für sie die Gleichung

$$\frac{s}{x + 0{,}3\,a} = \frac{s'}{x' + 0{,}3\,a'}$$

erfüllt sein. Hätte man daher vor der Berechnung von x und x' beide Analysen auf *gleichen* Säuregehalt zurückgeführt, so würde sich die einfache Bedingung

$$x + 0{,}3\,a = x'' + 0{,}3\,a''$$

ergeben, in welcher x'' und a'' die für s' = s berechneten Werthe des Sauerstoffgehaltes der Basen und des Wassergehaltes in dem zweiten Silicate sind.

XXXIII.
Mineralogische Notizen.

Von

Fr. v. Kobell.

(A. d. Gelehrt. Anzeigen d. k. bair. Academie.)

1) *Ueber den Condurrit und über das Verhalten der Kupferoxyde zu metallischem Arsenik im Feuer.*

Der Condurrit ist von Faraday analysirt worden. Die Analyse gab:

Arsenige Säure	25,944
Kupferoxyd	60,498
Wasser	8,987
Schwefel	3,064
Arsenik	1,507
	100,000.

Einige Stücke, welche ich der Güte des Herrn Letsom ver-

danke, veranlassten mich zu einer neuen Untersuchung, welcher zufolge obige Zusammensetzung nicht ganz richtig bestimmt worden ist. Die physikalische Beschreibung Faraday's passt vollkommen zu der von mir untersuchten Probe.

Das Mineral kommt in rundlichen Knollen vor, welche keine Spur von Krystallisation wahrnehmen lassen. Der Bruch ist flachmuschlig. Die Farbe ist schwärzlich-braun, auf Ablosungen auch grau, das Pulver schwarz. Das Mineral ist matt oder wenig schimmernd, theils fettartig, theils bronzeartig; auf dem Striche bekommt es metallischen Glanz und dunkelgraue Farbe. Vor dem Löthrohre im Kolben giebt es Wasser und krystallinische arsenige Säure. Die geglühten Stücke nehmen eine bräunlich-rothe Farbe an und zeigen beim Zerdrücken mit einem Chalcedonpistill stellenweise die Farbe des Kupfers und metallischen Glanz. Sie sind dann leichter zu zerreiben als vor dem Glühen. Auf der Kohle erhält man Arsenikrauch und nach längerem Blasen ein geschmeidiges Kupferkorn.

In concentrirter Salzsäure ist das Mineral mit Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes auflöslich. Dieser Rückstand besteht aus fein zertheiltem Arsenik mit etwas Schwefelkupfer. An die Lichtflamme gebracht, entzündet er sich und verbrennt mit Rauchen zu arseniger Säure. Er verhält sich in dieser Eigenschaft wie der sogenannte Arsenikglanz, welcher 3 Proc. Wismuth enthält. Ich habe dieses Verbrennen auch an einem künstlich dargestellten Arsenik beobachtet und ebenfalls Wismuth darin gefunden. Der erwähnte Rückstand enthält aber kein Wismuth und es dürfte daher auch der Arsenikglanz nicht weiter als besondere Species gelten, da sich jedes fein zertheilte Arsenik ihm gleich verhält.

Die concentrirte salzsaure Auflösung wird von Wasser getrübt und giebt ein reichliches Präcipitat von Kupferchlorür; salzsaurer Baryt giebt keine Trübung.

Wird das feine Pulver des Minerals (trocken gerieben) mit Kalilauge gekocht, filtrirt und die Lauge mit Salpetersäure neutralisirt, so giebt Silberauflösung den gelben Niederschlag des arsenigsauren Siberoxyds. Der Rückstand, mit Salzsäure behandelt, giebt die Reactionen des Kupferoxyduls, den weissen Niederschlag mit Wasser, den ockergelben mit Kalilauge etc. Diese Reactionen beweisen, dass in dem Mineral *arsenige Säure*

und *Kupferoxydul* enthalten sind, denn bekanntlich zersetz
arsenigsaures *Kupferoxyd* beim Kochen mit Kali in der Art,
sich *Arseniksäure* bildet, während zugleich Kupferoxydul
steht. Auch wird eine salzsaure Auflösung von Schwein
Grün von Wasser nicht gefällt, wie eine solche von Condur

Uebrigens enthält das Mineral auch Spuren von kohlens
Kupferoxyd und entwickelt beim Auflösen in Salzsäure
Kohlensäure, wie ich mich überzeugte, indem ich das (
Kalkwasser leitete.

Um die Mischung dieses Minerals auszumitteln, wurd
Gran mit concentrirter Salzsäure gekocht und der Rückstand
einem gewogenen Filtrum scharf getrocknet, bestimmt. Die
lösung wurde mit Aetzammoniak in Ueberschuss versetzt,
sie vollkommen klar blieb, und dann das Kupfer mit Sch
wasserstoffammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde mit
petersäure oxydirt, das Kupferoxyd mit Kalilauge gefällt
weiter auf Eisenoxyd untersucht, wovon es eine kleine M
enthielt.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden ebenfal
Gran in kleinen Stücken in einer Kugel, welche in der Mitte
10 Zoll langen Glasröhre ausgeblasen war, tarirt, bis zum
treiben der arsenigen Säure erhitzt und dann durch vors
ges Erwärmen das Wasser aus der Röhre verjagt, ohne da
senige Säure mit fortging. Der Gewichtsverlust gab den
sergehalt an.

Sonach ergab die Analyse, mit Abzug des in Salzsäure u
löslichen Rückstandes und das Kupfer als Oxydul berechnet
arsenige Säure aber aus dem Verlust, nachstehende Resultat

Arsenige Säure	8,03
Kupferoxydul	79,00
Eisenoxyd	3,47
Wasser	9,50
	100,00.

Eine zweite Analyse gab sehr ähnliche Resultate un
überwiegende Menge Kupferoxydul brachte mich auf die
muthung, die arsenige Säure sei vielleicht nur zufällig b
mengt. Ein Versuch bestätigte es. Es wurde eine fein p
risirte Menge mit Wasser ausgekocht, das Wasser mit Salz

hinlänglich sauer gemacht und Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet. Es bildete sich sehr bald ein reichlicher Niederschlag von Schwefelarsenik. Der Condurrit ist also weiter keine eigenthümliche Mineralspecies, sondern *ein Gemenge von Kupferoxydul, nämlich Rothkupfererz, arseniger Säure, metallischem Arsenik und etwas Schwefelkupfer* *). In seiner Begleitung findet sich auch ungemengtes, in Octaëdern krystallisirtes Rothkupfererz. Da mir auffiel, dass man vor dem Löthrohr im Kolben von diesem Mineral nur arsenige Säure erhält und kein Sublimat von metallischem Arsenik, so stellte ich einige Versuche über das Verhalten von Gemengen von Kupferoxydul und auch von Kupferoxyd und von fein zertheiltem metallischem Arsenik an und benutzte dazu die beim Auflösen des Condurrits in Salzsäure gebliebenen Rückstände.

Wird die gehörige Menge von Kupferoxyd mit solchem Arsenik gemengt in einem Kolben erhitzt, so bildet sich arsenige Säure, welche sublimirt, das früher schwarze Pulver wird roth und das Kupferoxyd wird zu Oxydul reducirt. Bei dem von mir angestellten Versuch löste sich die geglühte Masse vollständig in Salzsäure auf. Wendet man Kupferoxydul an, so erhält man ebenfalls arsenige Säure, zugleich aber bildet sich Arsenikkupfer, welches beim Auflösen der geglühten Masse in Salzsäure als ein schwarzes Pulver zurückbleibt.

Es geht daraus hervor, dass man nicht mit Sicherheit aus dem erhaltenen Sublimat im Kolben auf die Gegenwart von arseniger Säure schliessen kann, sondern dass diese dabei in gewissen Fällen durch eine stattfindende Oxydation von vorhandenem metallischem Arsenik auf Kosten eines beigemengten Metalloxyds, wie z. B. des Kupferoxyds, gebildet werden kann.

Da die neuern Untersuchungen des Kobaltbeschlags von Kersten ebenfalls erwiesen haben, dass derselbe nur ein Gemenge von gewöhnlicher Kobaltblüthe und arseniger Säure ist, welche letztere durch Wasser extrahirt werden kann, so verschwin-

---

*) Man könnte die erwähnten Reactionen auch aus einem Gehalte von Arseniksuboxyd herleiten, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass dergleichen mit enthalten sei.

den mithin die bisher geltenden Beispiele arsenigsaurer Ve
dungen im Mineralreiche.

---

2) *Ueber das Kupferpecherz von Turinsk im Ural.*

Dieses Kupferpecherz kommt theilweise rindenartig und
amorpher Bildung auf einem Gemenge von gelbem Eisenc
und Malachit vor. Es hat eine kastanienbraune Farbe mit o
gelbem Striche und scheint eine lagenweise abgesetzte ne
Bildung, wie die manches Eisensinters. Ich stellte eine An
damit an und erhielt folgende Resultate:

		Sauerstoff.
Kieselerde	9,66	5,01
Kupferoxyd	13,00	2,62
Eisenoxyd	59,00	18,08
Wasser	18,00	16,00
	99,66.	

Vergleicht man die Sauerstoffmengen, so stellt sich deu
heraus, dass dieses Mineral ein Gemenge von Brauneisenerz
Kieselmalachit von der Formel $\dot{C}u_3\,\ddot{S}i_2 + 6\,\dot{\bar{H}}$ sei und dass
Farbe des letztern durch das vorwaltende Eisenoxydhydrat
drängt ist. Dass das Kupfer nicht als Oxydul enthalten ode
Rothkupfererz eingemengt ist, wie von andern Var. des Kup
erzes angegeben wird, beweist, dass die concentrirte salzs
Auflösung nicht von Wasser gefällt wird.

XXXIV.
Ueber einige im Guano oder dessen Nachbarschaft gefundene Substanzen.

Von

Teschemacher.

(*Philos. Mag. and Journ. of Sc. III. Ser. No.* 190, *p.* 547.)

Es wurden von London und Liverpool aus viele Schiffe nach den Küsten von Afrika gesandt, indem sich das Gerücht verbreitet hatte, dass daselbst bedeutende Salpeterlager zu finden seien, die man wie den Guano von Ichaboe gegen weiter keine Kosten als die des Einnehmens gewinnen zu können glaubte. Diese Unternehmungen, welche bis jetzt noch nicht günstig ausgefallen sind, haben manche Substanzen mitgebracht, von denen über einige im Folgenden die Rede ist.

In den Guanolagern und deren Nähe fand sich entweder in Krystallen oder bestimmten Massen ein krystallinisches, vollkommen durchsichtiges Salz mit einem einzigen Blätterdurchgange und glänzenden Absonderungsflächen. Es giebt mit Silber einen gelben Niederschlag, enthält Ammoniak und Wasser und verliert beim Glühen 50 Proc. derselben. Es scheint demnach phosphorsaures Ammoniak zu sein.

Eine zweite Substanz war ebenfalls ein krystallinisches, durch etwas eingesprengten Guano verunreinigtes Salz, zeigte einen zweifachen Blätterdurchgang, der Neigungswinkel zweier Flächen war = 112°. Eine Analyse ergab:

21,00	Theile Ammoniak,
55,50	Kohlensäure,
23,50	Wasser
100,00.	

Diese Resultate entsprechen so ziemlich der Formel: NH, $2CO_2 + 2HO$.

Eine dritte Substanz fand sich bei der Saldanha-Bay in Guanomassen eingeschlossen. Sie fand sich in bestimmten Kry-

stallen mit zahlreichen Modificationen und viele hatten Glan
nug, um eine Messung mit dem Reflexionsgoniometer zu erh
Hieraus ergab sich ein gerades rhombisches Prisma mit Wi
von 57° 30′ und 122° 30′. Die Analyse dieser Substanz er

14,30 Ammoniak,
17,00 Magnesia,
30,40 Phosphorsäure,
38,10 Wasser.

Diese Resultate geben die Formel:

$$NH_3\ Mg\ O,\ PO_5 + 5\ HO.$$

Das spec. Gew. betrug 1,65, die Härte 1. Vor dem
rohr zerfällt dieses Fossil zu Pulver. Es findet sich ganz
durchsichtig und braun gefärbt im Guano. Verf. nennt
Salz, in sofern es als Mineralspecies zu betrachten ist, *Gua*

Eine vierte Substanz endlich fand sich ebenfalls im Guan
der Saldanha-Bay gelagert. Sie zeigt sich in kleinen kugelige
tikeln, welche aus concentrischen Schichten, die lose anei
hingen, bestanden, sämmtlich von gelblich-weisser
sie schlossen stellenweise ähnliche Massen ein, die unte
Mikroskope mit Numuliten Aehnlichkeit hatten. Bei einer
lyse fand ich diese Substanz zusammengesetzt aus:

37,50 kohlensaurem Kalk,
32,50 kohlensaurer Talkerde,
12,00 phosphorsaurem Kalk,
12,00 Wasser mit etwas Ammoniak,
3,00 Sand,
2,50 schwefelsauren Alkalien.

Diese Substanz scheint nicht in grosser Menge vorzuko
Wie sie sich mag gebildet haben, ist nicht leicht anzugeben
leicht haben Knochen und Muscheln mit den Producten de
wesenden Guano's Veranlassung dazu gegeben.

XXXV.

Ueber eine Verbesserung in der Anwendung des Jods und Broms in der Daguerrotypie.

Von

J. Bingham.

(*Philosoph. Mag. and Journ. of Sc. No.* 194. *III. Ser. p.* 287.)

Jedermann, der sich mit Daguerrotypie beschäftigt hat, wird bemerkt haben, dass bei warmem Wetter sich bedeutende Niederschläge von Wasser auf dem Deckel des Gefässes, worin man das Brom und Jod auf die Platten einwirken lässt, bilden. Diese Feuchtigkeit muss sich noch mehr auf die kalten Metallplatten absetzen. In der That bin ich durch mehrere Daguerrotypisten in Kenntniss gesetzt, dass sie während der grossen Wärme des vorigen Sommers nicht im Stande waren, gute Bilder zu erzielen; es zeigten selbst die Bilder der geschicktesten Daguerrotypisten einen Nebel über der Zeichnung. Es scheint, dass die Feuchtigkeit, die sich auf die Platten niederschlägt, die Ursache dieser Erscheinung ist. Es ist mancherlei hiergegen empfohlen; Einige haben vorgeschlagen, die Platten durch eine Kältemischung kalt zu erhalten, und D a g u e r r e empfahl bei einem Bericht vor der franz. Academie, die Platte zu erwärmen. Für die Praxis sind beide Mittel unzulänglich.

Es schien mir, dass, wenn man überhaupt die Anwendung des Wassers vermiede, man nicht allein jene Uebelstände umgehen würde, sondern auch eine viel empfindlichere Platte würde herstellen müssen. In dieser Absicht unternahm ich es, Brom mit Kalk in der Weise zu verbinden, dass ein dem Chlorkalk analoger Körper dadurch entstände. Der Erfolg war günstig und es zeigte sich, dass Brom, Chlorjod und Jod sich mit Kalk eben so wie in dem sogenannten Chlorkalk verbinden.

Den Bromkalk stellt man durch Einwirkung von Bromdampf auf Kalkhydrat dar. Man bringt dieses in eine Flasche und befestigt über dem Kalk ein Gefäss mit Brom, woraus dieses verdunstet, und hält das Gefäss selbst stets kühl, um die Temperatur,

die während der Verbindung steigt, bis auf 50° F. zu mässigen. Der Kalk nimmt bald eine scharlachrothe Farbe an. Den Jodkalk kann man auf dieselbe Weise darstellen; er hat eine tief braune Farbe. Beide haben einen dem Chlorkalk ähnlichen, vom freien Jod, Brom und Chlor verschiedenen Geruch.

Diejenigen Daguerrotypisten, welche in dem amerikanischen Gemische nach Walcott Chlor und Brom zusammen anwenden, oder die Guérin Hungarian'sche Auflösung, können dafür beide Substanzen in fester Form haben, welche viele Vortheile gewähren. Wenn man Chlor über Brom strömen lässt, die Dämpfe in Wasser auffängt und hiervon den Dampf auf Kalk wirken lässt, so erhält man einen Körper, der alle Eigenschaften des amerikanischen Accelerators hat. Verbindet man dagegen das Kalkchlorojodit mit etwas des Bromids, so erhält man eine der von Guérin ähnliche Flüssigkeit. Ich empfehle aber ganz besonders den Bromkalk, der, wie ich glaube, das beste Accelerationsmittel ist.

Wenn die Platte mit dem Chlorojodid geätzt, dann eine gewisse Zeit über dem Bromid gehalten wurde, so wurden in kürzerer Zeit als einer Secunde Bilder erhalten, selbst noch spät gegen Abend. Mit der ersteren Substanz muss man die Platte gelb anlaufen lassen; die Zeitdauer für die letztere Behandlung ist durch ein paar Versuche leicht zu ermitteln.

Die Aetzmittel müssen gleichmässig über den Boden des Gefässes ausgebreitet werden und bleiben bei vorsichtigem Aufbewahren gegen 14 Tage brauchbar.

Der grösste Vorzug dieser Verbindung besteht darin, dass man sie 14 Tage lang ohne Erneuerung brauchen kann, und dass sie nicht wie das Bromwasser durch den Temperaturwechsel zersetzt wird.

XXXVI.

[U]eber die Zusammensetzung des Gases der New-Castler Kohlengruben.

Von

Th. Graham.

(*Philosoph. Mag. and Journ. of Sc. III. Ser. No.* 189, *p.* 437.)

Das Gas wurde mittelst Sauerstoffgas im Eudiometer ana-[ly]sirt.

Gas aus den Steinkohlengruben von Gateshead.

Spec. Gewicht .	0,5802
Kohlenwasserstoff	94,2
Stickstoff	4,5
Sauerstoff	1,3.

Die berechnete Dichte eines solchen Gemenges ist 0,5813.

Gas aus den Gruben von Killingworth.

Spec. Gewicht	0,6306
Kohlenwasserstoff	82,5
Stickstoff	16,5
Sauerstoff	1,0.

Das berechnete spec. Gew. eines solchen Gemenges ist = [0],6308.

Es wurden 97 Maass dieses letzteren Gases mit einem [g]leichen Volumen Chlorgas gemengt und 18 Stunden im Dunkeln [st]ehen gelassen, dann mit Alkali gewaschen, hierdurch wurde [d]as Volumen auf 7,5 Maass vermindert. Bei einem ver-[g]leichungsweise und zu gleicher Zeit angestellten Versuche [w]urden 25,3 Maass des aus essigsauren Salzen dargestell-[t]en Grubengases auf 1,3 Maass verdichtet.

Es wurde ferner beobachtet, dass Phosphor in diesem Gasgemenge stark leuchtend bleibt, wenn man ein wenig Luft damit mengt, während eine Beimengung von $\frac{1}{400}$ oder noch weniger an ölbildendem Gase das Leuchten des Phosphors aufhebt. Es war daher kein ölbildendes Gas und auch von den verwandten Kohlenwasserstoffen keiner in den obigen Gasen enthalten.

Eine andere Beobachtung des Verf. setzte ihn in Stand, sich von der Abwesenheit anderer entzündlicher Gase zu überzeugen. Das Grubengas widersteht nämlich dem oxydirenden Einflusse von Platinschwarz, und andere entzündliche Gase, als Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas, werden, wenn man sie mit einem Procent Luft mengt, dadurch oxydirt. Auf obige Gasgemenge wirkte aber Platinschwarz nicht im mindesten ein, als sie mit Sauerstoff gemengt wurden, denn es zeigte das Gas nachher keinen feuchten Beschlag von gebildetem Wasser und nicht eine Spur von Kohlensäure durch Contraction oder Behandlung mit Kalkwasser, während sich bei auf gleiche Weise behandeltem Kohlenoxyd schon nach Verlauf einer halben Stunde die Reaction zeigte.

Beim Schmelzen von Kalium in dem Gase entstand kein Kohlenoxydkali. Eben so verhielt sich das Gas aus essigsauren Salzen. Aus beiden wurde aber bei 300° F. ein wenig freies Wasserstoffgas entwickelt.

Das Gas enthielt also durchaus kein entzündliches Gas weiter als Grubengas. Ausserdem waren nur Stickgas und Sauerstoffgas vorhanden; Kohlensäure fehlte ganz.

XXXVII.

Ueber die im Tabak enthaltenen Säuren.

Von

E. Goupil.

(*Ann. de Chim. et de Phys. T. XVII, III. Sér. p.* 503.)

Wenn man Tabaksblätter mit Wasser auszieht, so erhält man ine sauer reagirende Flüssigkeit, die nach Vauquelin und Anlern äpfelsauren Kalk enthält. Es ist aber neben derselben auch ioch Citronensäure darin enthalten. Kocht man die Tabaksblätter mit Wasser aus und fällt man mit bas.-essigsaurem Bleioxyd, o enthält dieser Niederschlag neben phosphorsaurem noch äpfelaures und citronensaures Bleioxyd, ausserdem färbende Mateien, und Kalk in wahrscheinlich chemischer Verbindung mit dem Bleisalze. Den Niederschlag zersetzt man mit Schwefelsäure, ättigt die Hälfte der vom schwefelsauren Bleioxyde abfiltrirten lüssigkeit mit Ammoniak und mischt diese mit der andern Hälfte. urch Reinigen mit Thierkohle erhält man daraus farbloses zweiach-äpfelsaures Ammoniak in geraden rhombischen Prismen.

Die aus diesem Salz mittelst essigsaurem Bleioxyd ausgefällte nd hieraus mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure hatte lle Eigenschaften der Aepfelsäure. Auch gab die Analyse ihres Bleisalzes die Formel $C_4 H_2 O_4$.

Der Tabak enthält ziemlich viel davon und man erhält aus inem Kilogrm. bei 100° getrocknetem Tabak 35—40 Grm. zweiach-äpfelsaures Ammoniak.

Aus der Flüssigkeit, aus welcher man das zweifach-äpfelaure Ammoniak hat auskrystallisiren lassen, erhält man durch Fällung mit einem Bleisalze einen Niederschlag, den man durch wiederholtes Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Fällen schon ehr entfärben kann. Dampft man die Lösung der abgeschiedeen Säure hinlänglich ab, so erhält man daraus durch freiwilliges Verdunsten kleine harte und körnige Krystalle, die man durch Um-

2 Drachmen Limonenöl und $1\frac{1}{2}$ Unzen zweifach-kohlensaures Natron.

Nach den Erfahrungen dieses Fabricanten tritt das Schleimigwerden vorzugsweise im Winter ein, wenn es kalt ist, und kann es durch Zusatz der doppelten Menge Honig verhütet werden. Um nun den Stoff, von dem die schleimige Beschaffenheit herrührte, zu gewinnen, wurde der Inhalt einer solchen Flasche mit Weingeist versetzt, wodurch die gummiartige Materie ausgefällt wurde. Beim Austrocknen wurde sie fest und leicht zu Pulver zerreibbar. Nachdem sie gepulvert war, wurde sie so lange mit Weingeist gewaschen, bis dieser nichts mehr auflöste. Bei 100° getrocknet, hatte sie das Ansehen einer halbdurchsichtigen hornartigen Masse und war elastisch genug, um das Pulvern sehr zu erschweren. Der Weingeist enthielt noch braunen und unkrystallisirbaren Zucker in Auflösung und ausserdem die Säure der Limonade.

Wird die gummiähnliche Materie mit kaltem Wasser behandelt, so nimmt sie ihren frühern Zustand bald wieder an. Mit einer grossen Menge heissem Wasser behandelt, bildet sie einen schwierig filtrirbaren Schleim. Jod färbt die Masse nicht. Mit Salpetersäure liefert sie Oxalsäure. Mit essigsaurem Blei giebt sie einen Niederschlag. Sie hinterliess eine geringe Menge Asche beim Verbrennen, welche 1,37 Procent betrug.

I. 0,746 Substanz gaben 4,070 Wasser und 1,1735 Kohlensäure = 0,04727 Wasserstoff und 0,32448 Kohle.

II. 0,1525 Substanz gaben 0,092 Wasser und 0,232 Kohlensäure = 0,010222 Wasserstoff und 0,06474 Kohle.

Oder:

	I.	II.		
Kohlenstoff	43,80	43,31	C_{24} =	43,71
Wasserstoff	6,14	6,80	H_{21} =	6,25
Sauerstoff	50,06	49,89	O_{21} =	50,04.

Woraus sich ergiebt, dass diese Materie mit Cellulose und Inulin isomer ist.

Diese Substanz muss daher aus zwei Aeq. Zucker, indem sich 1 At. Wasser davon getrennt hat, entstanden sein.

Da sie mit Bleiessig einen Niederschlag gab, so wurde versucht, das Atomgewicht zu bestimmen. 0,060 dieses Niederschlags gaben 0,316 Bleioxyd, welches bei Berücksichtigung der Asche der Substanz = 55,8 Procent ausmacht. Hieraus berechnet sich das Atomgewicht der Substanz = 4400. Das nach der Formel $C_{24} H_{21} O_{21}$, 4PbO beträgt 4198,4.

Diese Substanz zeigte unter dem Mikroskope keine Spur einer Organisation.

XXXIX.

Notiz über die Bereitung des Alloxans.

Von

W. Gregory.

(*Philos. Mag. and Journ. of Sc. III. Ser. No.* 190, *p.* 550.)

Schlieper hat kürzlich eine Methode, Alloxan darzustellen, beschrieben, die er für besser hält als die von Gregory herrührende. Verf. glaubt, dass die ungünstigeren Resultate, welche Schlieper nach Gregory's Methode erhielt, darin ihren Grund haben könnten, dass Schlieper eine etwas zu concentrirte Säure angewandt habe. Verf. hatte früher vorgeschrieben, eine Salpetersäure von 1,3 bis 1,35 spec. Gew. anzuwenden, glaubt aber, nachdem Schlieper angiebt, mit einer Säure von weniger als 1,42 nicht mehr sein Ziel erreicht zu haben, dass er sich in Bestimmung des spec. Gew. seiner Säure vielleicht geirrt habe. Hiernach giebt Verf. die folgende Vorschrift:

Man nimmt 2 bis $2\frac{1}{2}$ gemessene Unzen farbloser Salpetersäure von 1,412 spec. Gew. und trägt in dieselbe nach und nach in ganz kleinen Portionen Harnsäure ein. Man darf nicht eher neue Säure hinzufügen, bis die eingetragene unter Erwärmung aufgelöst ist. Man muss sehr sorgfältig verhüten, dass die Salpetersäure sich nicht mit der Harnsäure erhitzt, denn in diesem Falle erhält man durchaus kein Alloxan; die Einwirkung darf nie in stürmisches unregelmässiges Aufbrausen übergehen, sie muss vielmehr eine anhaltende leichte Effervescenz zeigen. Es ist gut, ein Gefäss mit kaltem Wasser bereit zu halten, um nöthigen-

falls abzukühlen; man kann aber mit einiger Uebung leicht dahin gelangen, die Operation ohne weitere Hülfsmittel zu reguliren.

Nach Hinzufügung einer gewissen Menge Harnsäure fängt das Alloxan an, sich in Krystallen in der warmen Flüssigkeit auszuscheiden, man fährt aber so lange mit dem Eintragen der Harnsäure fort, bis die Masse beim Erkalten halbstarr wird. Nach Verlauf einiger Zeit der Operation wird die Flüssigkeit in einem gewissen Grade dicklich und klebrig und das Aufbrausen nimmt dadurch einen eigenthümlichen Charakter an. Es scheint am besten zu sein, auch überhaupt mit nicht zu grossen Massen auf einmal zu arbeiten, höchstens mit 3 Unzen Flüssigkeit, in welcher man unter oben beschriebenen Vorsichtsmaassregeln 500 Gran Harnsäure löst.

Das Ganze lässt man dann eine Nacht ruhig stehen und giesst es des andern Tages auf einen mit Asbest verstopften Trichter. Nach Ablauf der Mutterlaugen verdrängt man deren letzte Antheile durch eiskaltes Wasser, bis die ablaufende Flüssigkeit nur noch in geringem Maasse sauer schmeckt. Hierauf digerirt man das Alloxan mit so viel Wasser, als bei 140 — 150° F. gerade hinreicht, um es zu lösen. Hieraus krystallisirt dann das wasserhaltige Alloxan in grossen Krystallgruppen aus. Sollte man zu viel Wasser zur Auflösung angewandt haben, so dampft man bei 120 —140° F. ab. Die von diesen Krystallen abfliessende Mutterlauge liefert eine zweite Krystallisation. Die dann noch übrig bleibende Mutterlauge vereinigt man mit der zuerst abfliessenden und sauren und leitet hierauf, nachdem man das 2—3fache Volumen Wasser hinzugefügt hat, so viel Schwefelwasserstoff hinein, bis alles Alloxan zu Alloxantin reducirt ist. Sollte hierbei etwas zu Dialursäure reducirt sein, so lässt man so lange an der Luft stehen, bis sich keine Krystalle mehr ausscheiden. Das Alloxantin reinigt man durch Umkrystallisiren, und wenn man will, so kann man es, wie es Schlieper beschrieben hat, in Alloxan umarbeiten.

Die Mutterlauge vom Alloxantin enthält nur sehr wenig Parabansäure. Diese Methode lieferte mir folgende Mengen Alloxan:

1) Aus 2600 Gran Harnsäure wurden erhalten 2790 Gran wasserhaltiges Alloxan oder 107 Procent.

2) Aus 1500 Gran 1594 oder 106 Procent, und 3) aus 1130 Gran 1030 Gran = 93 Procent.

Es kommt also nur darauf an, ein Erhitzen bei der Darstellung des Alloxans zu vermeiden; es zersetzt sich schon in wässriger Lösung bei Siedehitze, und noch leichter, wenn freie Säure zugegen ist. Vergleicht man die Formel des Alloxans $C_8 H_4 N_2 O_{10} + 6$ Aq mit der der Harnsäure $C_{10} H_4 N_4 O_6$, so liegt es auf der Hand, dass 100 Theile Harnsäure 128 Theile Alloxan geben müssen. Bei der Einfachheit dieses Verfahrens giebt es zugleich auch eine sehr grosse Approximation, diese Reaction vollkommen zu erreichen, wenn man bedenkt, dass man mit alles Alloxan aus den Lösungen gewinnen kann.

XL.
Ueber das Wachs von Chamaerops.

Von

J. E. Teschemacher.

(*Philos. Mag. and Journ. of Sc. No.* 158. *III. Ser. p.* 351.)

Es werden jährlich gegen drei Millionen Palmblätter in die Vereinigten Staaten eingeführt und in Hüte verarbeitet. Man versendet sie in Bündeln, welche im Spanischen *Esteras* heissen und wovon ein *Estera* 50—60 Pfd. wiegt. Die Palme, von welcher diese Blätter kommen, ist eine niedrige Chamaerops, die vielleicht nicht von *Chamaerops humilis* des südlicheren Nordamerika's verschieden ist, ausser in einem mehr robusten Habitus. Die Blätter dieser Palme sind horizontal fächerförmig, und wenn man in dem trockenen Zustande, in welchem sie in Nordamerika ankommen, die Falten der Blätter ausbreitet, so findet man darin eine Menge eines weissen Pulvers in Flocken und darunter liegt eine firnissglänzende Wachsschicht. Von einem solchen Blatte wurden durch Auswischen der Falten dieser Blätter 90 Gran weisses Wachs in Gestalt eines flockigen Pulvers erhalten, und beim Auskochen der Blätter nachher noch 300 Gran.

Bei der Bearbeitung werden diese Blätter noch häufig mit *schwefliger* Säure gebleicht und dann mit Hülfe von Maschinen in

sehr dünne Stäbe gespalten. Bei diesem Spalten springt eine Menge des glänzenden Firnisses ab und fällt mit dem weissen Pulver zusammen auf den Boden. Diese Massen werden verbrannt oder weggeworfen. Das Gewicht dieser jährlich weggeworfenen Massen beträgt wohl 100000 Pfd.

Behandelt man dieses Wachs mit kochendem Weingeist, so erhält man, wie aus andern Wachsarten, Cerin und Myricin.

Die pulverigen Flocken enthalten ungefähr 80 Procent Myricin und 20 Procent Cerin, das Wachs aber, welches man durch Kochen aus den Blättern erhält, lieferte nur sparsam Myricin.

Der Alkohol, womit man das Wachs von Chamaerops behandelt hat, enthält dann noch, so wie derjenige, worin man das Wachs von *Ceroxylon andicola* gelöst hat, eine gelbe Materie, die aber wahrscheinlich nicht dem Wachse angehört, sondern ein Extract der Blätter ist.

XLI.

Ueber das Harz der Xanthoroea hastilis (Yellow Gum-resin) aus Neuholland.

Von

J. Stenhouse.

(*Ph. Mag. and Journ. of Sc. No.* 189. *III. Ser. p.* 440.)

Dieses merkwürdige Harz, welches im Handel als gelbes Gummi von Botany-Bay bekannt ist, quillt aus einem in Neuholland sehr verbreiteten Baume, *Xanthoroea hastilis*. Es ist zuerst von Phillips in seiner Reise nach New-South-Wales 1788 beschrieben. Derselbe berichtet, dass es ein ausgezeichnetes Mittel in Diarrhoe sein soll. Dieses Harz kommt im Handel bisweilen in grossen Massen vor, meistens aber erscheint es durch seine Sprödigkeit als ein gröbliches Pulver. Es ist dunkelgelb, mit einem Stich in's Rothe, sieht dem Gummi-Gutt sehr ähnlich aus und giebt ein grüngelbes Pulver. Es klebt nicht den Zähnen an, löst sich beim Kauen nicht auf und hat einen schwach adstringirenden Geschmack. Der Geruch des Harzes ist sehr angenehm gewürzhaft. Beim Erhitzen schmilzt es und bei stärkerem Er-

hitzen verbrennt es mit stark russender Flamme und dem angenehmen Geruch des Tolubalsams. Das Harz enthält ein ätherisches Oel, woher wohl der Geruch rührt. Dieses Oel geht, wenn man das Harz mit Natron und Wasser destillirt, in die Vorlage über, wurde aber in zu geringer Menge erhalten, um es genauer untersuchen zu können. In Wasser ist es unlöslich, in Weingeist und Aether löst es sich leicht. Die Lösungen haben eine gelb-braune Farbe, trocknen zu einem Firniss ein und lassen bei Wasserzusatz das Harz in Gestalt dunkelgelber Flocken fallen.

In Kali löst es sich auf und wird nachher durch Säurezusatz mit brauner Farbe gefällt, es ist hierdurch verändert. Concentrirt man nach dieser Ausfällung die rückständige Flüssigkeit, so erhält man daraus eine Säure, die wie Benzoësäure krystallisirt. Diese wird nur schwierig rein erhalten, es gelingt aber, wenn man sie in Weingeist löst und mit Wasser fällt, wodurch eine färbende Materie im Weingeist gelöst bleibt.

Die bei 100° getrockneten Krystalle gaben bei der Analyse:

I. 0,2284 Grm. der Substanz gaben 0,6005 Kohlensäure und 0,113 Wasser.

II. 0,2955 Grm. Substanz zweiter Bereitung gaben 0,790 Kohlensäure und 0,1505 Wasser.

	I.	II.	Zimmtsäure.	Benzoësäure.
Kohlenstoff	71,74	72,91	73,35	68,85
Wasserstoff	5,65	5,65	5,32	4,91
Sauerstoff	22,77	21,44	21,33	26,24
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Säure stand daher in ihrer Zusammensetzung der Zimmtsäure sehr nahe, lieferte aber zu wenig Kohle, was mich zu der Vermuthung führte, dass sie wohl ein Gemenge von Zimmtsäure mit Benzoësäure sein möchte. Bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure bildete sich in der That Bittermandelöl, und beim Kochen einer Portion mit unterchlorigsaurem Kalk wurde jenes, in einer meiner frühern Abhandlungen beschriebene merkwürdige chlorhaltige Oel wie aus der Zimmtsäure erhalten. Als ferner dieses Gemenge, in Weingeist gelöst, zur Krystallisation befördert wurde, zeigten sich in dem Krystallgemenge deutlich rhombische Prismen von Zimmtsäure und nadelförmige Krystalle von Benzoësäure. Es gleicht daher dieses Harz hierin

dem Tolubalsam, welcher ebenfalls beide Säuren mit einander gemengt enthält.

Beim Kochen mit Salpetersäure verwandelt sich das Harz in ein Gemenge von Pikrinsalpetersäure und Benzoësalpetersäure, die beim Abdampfen der Flüssigkeit zurückbleiben, wenn man durch eine hinreichende Menge Säure das Harz vollständig aufgelöst hat. Die erhaltene Pikrinsalpetersäure, die durch Darstellung ihres Kalisalzes leicht rein zu erhalten ist, gab aus 0,3823 der bei 100° getrockneten Säure 0,442 Kohlensäure und 0,049 Wasser, oder:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	31,53	31,37
Wasserstoff	1,42	1,30
Sauerstoff	67,05	67,33
	100,00	100,00.

0,3975 Grm. des Kalisalzes, mit Schwefelsäure zersetzt und in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak ausgeglüht, hinterliessen 17,68 Procent Kali. Die berechnete Menge ist 17,60.

Auch die Analyse des krystallisirten Silbersalzes bestätigte die Zusammensetzung der Pikrinsalpetersäure. Die Menge der Pikrinsalpetersäure, welche man aus diesem Harz erhält, ist so gross, dass ich dieses Harz für eins der besten Mittel halte, um sie darzustellen. Bei der trockenen Destillation erhält man ein schweres saures Oel, welches mit einer geringen Menge eines leichten neutralen Oeles gemengt ist. Das saure Oel löst sich leicht in Kali- und Natronlaugen; in Geruch und Eigenschaften gleicht es dem Kreosot, geht bei Digestion mit Salpetersäure ganz und gar in Kohlenstickstoffsäure über, und wenn man ein Spänchen hineintaucht und dieses dann mit Salzsäure befeuchtet, so entsteht die charakteristische blaue, in Braun übergehende Färbung des Phenylhydrates und zeigt also, dass diese Materie mit Phenylhydrat identisch ist. Das leichte Oel, welches nach der Sättigung des Phenylhydrates mit Kali durch Destillation gewonnen wurde, ist wahrscheinlich ein Gemenge von Benzin und Cinnamen.

XLII.

Einwirkung der Chromsäure auf Leim.

Hr. A. Schlieper hat im Laboratorium zu Giessen (m. s. Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. LIX, S. 1) die Versuche von Marchand und Persoz über die Producte, welche durch Destillation des Leims mit Chromsäure erhalten werden, wiederholt. Die erhaltenen Resultate sind folgende. Bei der in sehr grossem Maassstabe aus Schwefelsäureballons angestellten Destillation von Leim mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure wurde ein Destillat erhalten, welches 1) flüchtige Säuren und 2) flüchtige Oele enthielt. Um die ersteren zu untersuchen und zugleich die von Marchand schon in diesem Destillate nachgewiesene Ameisensäure und Blausäure zu entfernen, wurde ein Theil des Destillats über Quecksilberoxyd rectificirt. Die zuerst übergehenden Portionen, welche flüchtiges Oel enthielten, wurden verworfen. Die später übergehende Flüssigkeit wurde mit Barytwasser gesättigt und eingedampft, die Barytsalze hierauf mit schwefelsaurem Natron zersetzt und aus den Natronsalzen durch Destillation mit Schwefelsäure die Säuren abgeschieden. In diesem Destillate fanden sich nur Essigsäure, Baldriansäure und Benzoësäure, welche daraus abgeschieden und durch Analyse ihrer Silbersalze als solche erkannt wurden. In der rückständigen Flüssigkeit der Destillation über Quecksilberoxyd fand sich, als sie noch weiter auf ihren Benzoësäuregehalt untersucht wurde, noch ein neues Quecksilbersalz. Als die Flüssigkeit nämlich mit Kali gesättigt war und eingedampft wurde, schied sich ein schwerer Niederschlag aus. Dieser bestand aus einem schlammigen Theile, welcher nicht weiter untersucht wurde, und einem krystallinischen, welcher, mit heissem Wasser ausgezogen, beim Erkalten gelbe wohlgebildete Krystalle lieferte, deren Zusammensetzung

$$Hg \,.\, Cy,\ HgO$$

ist.

Um die flüchtigen Oele zu untersuchen, wurde das rohe Destillat wiederholt destillirt und jedesmal nur die zuerst übergehende

Menge gesammelt. Auf solche Weise wurde schliesslich eine Flüssigkeit erhalten, auf welcher ein Oel schwamm, welches mit Chlorcalcium vom Wasser geschieden und dann noch durch Destillation über demselben getrocknet wurde. Die Benzoësäure war durch Anwendung von gebrannter Magnesia, über welche das Destillat rectificirt wurde, zurückgehalten. Das so erhaltene Oel ist ein Gemenge von zwei verschiedenen, welche durch Destillation getrennt wurden; das eine siedet nämlich bei 71—72°, das zweite wurde erhalten, als der Siedepunct auf 110 bis 140° gestiegen war. Dieses letztere Oel wurde nun wiederholt destillirt und zuletzt das Product, welches zwischen 124 und 127° destillirte, genommen und analysirt. Es hat eine dem von Fehling entdeckten Benzonitril im Vergleich mit Baldriansäure ähnliche Zusammensetzung und erhält den Namen *Valeronitril.* Das erstere flüchtige Oel wurde auf ganz ähnliche Weise rein dargestellt und das zwischen 68—71° übergehende Destillat analysirt. Es enthält in seiner Zusammensetzung die Elemente der Essigsäure und des Valeronitrils und erhält den Namen *Valeracetonitril.*

$$\text{Valeronitril} = C_{10}\,H_9\,N.$$

Setzt man zu demselben Kalilauge, so nimmt es 3 Aeq. Wasser auf und bildet Baldriansäure $= C_{10}\,H_9\,O_3$
und Ammoniak $= H_3\,N$

$$C_{10}\,H_9\,N + 3\,HO.$$

Es ist leichter als Wasser, spec. Gew. $= 0{,}81$, hat einen brennenden gewürzhaften Geschmack und einen an Bittermandelöl erinnernden Geruch.

$$\text{Valeracetonitril} = C_{26}\,N_2\,H_{24}\,O_6$$
$$\text{oder} = 4(C_{10}\,H_9\,N) + 3\,(C_4\,H_4\,O_4).$$

Fügt man Kalilauge hinzu, so bilden sich bei Aufnahme von 9 Aeq. Wasser auf 2 Aeq. dieses Oels:

$$\left.\begin{array}{lll} 4 \text{ Aeq. Baldriansäure} & = & C_{40}\,H_{36}\,O_{12} \\ 3 \text{ „ Essigsäure} & = & C_{12}\,H_9\,O_9 \\ 3 \text{ „ Ammoniak} & = & H_{12}\,N_4 \end{array}\right\} = 2(C_{26}\,H_{24}\,N_2\,O_6) + 9HO.$$

Ausser diesem Körper fand sich zu Ende der Destillationen noch ein schweres, nach Zimmt riechendes Oel, welches in der Folge näher untersucht werden soll.

XLIII.

Notiz über Lampensäure.

Von

A. Connell.

(*Ph. Mag. Journ. of Sc. No.* 195. *p.* 353.)

Der Verf. fügt den von Stass, Martens und Marchand gemachten Beobachtungen nachstehende hinzu. Wenn man die sogenannte Lampensäure mit Baryt sättigt, so liefert das erhaltene Barytsalz bei der Analyse die Zahl 50,35 als Atomgewicht der Säure. Diese Zahl stimmt mit der von Daniell bestimmten überein. Nun aber ist das Atomgewicht der Ameisensäure 37, das der Essigsäure 51, das der acetyligen Säure $C_4 H_3 O_2 = 43$ und das des Aldehyds $C_4 H_3 O + HO = 44{,}06$. Es ist hieraus klar, dass eine Säure, die eine beträchtliche Menge Ameisensäure beigemengt enthält, niemals das Atomgewicht 50,35 durch Beimischung von Essigsäure oder acetyliger Säure erhalten kann. Die Beimengung von Ameisensäure muss das Atomgewicht stets weit unter dem der Essigsäure erhalten, während, wenn sowohl Ameisensäure als acetylige Säure fast ganz fehlen, das Atomgewicht fast so ausfällt als das gefundene. Nimmt man dagegen an, dass in einem Gemenge von Ameisensäure und Essigsäure Aldehyd mit einer der Säuren gepaart mit eingetreten sei, so wird man sehen, dass ein solches Atomgewicht hervortreten kann. Diese Vermuthung gewinnt durch die folgenden Versuche an Wahrscheinlichkeit. Die mit Baryt gesättigte Lampensäure wurde lange Zeit einer Temperatur von 300° ausgesetzt. Hierbei wurde die Masse stark braun und sie hinterliess nachher beim Auflösen in Wasser eine braune harzige Materie, ohne aber eine Zersetzung durch ausgeschiedene Base erkennen zu lassen. Dieses Verhalten des Aldehyds aber ist bekannt, es wird zersetzt und liefert ein braunes Harz. Setzt man nun voraus, dass alles Aldehyd ausgetrieben war, so sind die hinterbliebenen Säuren Ameisensäure, mit etwas Essigsäure gemischt, und das Atomgewicht

Ganzen würde dadurch etwas höher ausfallen als das der Ameisensäure.

Es ist zwar sehr wahrscheinlich, dass, so wie es kürzlich behauptet wurde, die Mengen der die Lampensäure constituirenden Bestandtheile je nach der Bereitungsweise sehr variiren; dieses würde sich dann aber nur auf die relativen Mengen von Aldehyd, Essigsäure und Ameisensäure oder sonst einen fremden Stoff beziehen. Je grösser die Menge der Verbindung von Essigsäure mit einem damit verbundenen fremden Körper ist, desto leichter konnte dieser Körper zur Annahme der acetyligen Säure in den Producten führen.

Verf. ist daher der Meinung, dass die sogenannte Lampensäure ein Gemenge sei von Ameisensäure und Essigsäure mit noch einem oder einigen Körpern von nicht saurer Natur. Es wird bei der Bildung der Lampensäure durch die Oxydation des Weingeistes zuerst Aldehyd, dann Essigsäure, die sich im Entstehungsmomente mit dem Aldehyd vereinigt, gebildet, und dann Ameisensäure. Ausserdem aber existirt eine grosse Menge freies Aldehyd in der Flüssigkeit.

XLIV.

Ueber das Verhalten des weinsauren und citronensauren Eisens zu Berlinerblau und Blutlaugensalz.

Von

Calloud.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. T. X. III. Série, p.* 182.)

Das neutrale weinsaure Eisen, eben so das citronensaure, wird durch Blutlaugensalz, wie alle übrigen Eisensalze, gefällt, der Niederschlag aber hat nicht immer dieselben Eigenschaften, ohne dass dieses von verschiedenen Mengen der Reagentien bedingt wäre. Das weinsaure Eisen mit überschüssiger Säure fällt die Lösungen des Blutlaugensalzes nicht, die Flüssigkeit wird blau und bleibt klar. Erst nach sehr langer Zeit scheidet sich eine geringe Menge eines blauen Niederschlags ab, der nicht so dicht

ist wie Berlinerblau. Dampft man diese blaue Lösung ab, so verändert sie sich nicht; sie giebt einen blauen Rückstand, der sich unverändert wieder auflöst.

Ammoniak hebt die blaue Farbe auf und hindert die Reaction überhaupt. Diese Wirkung des Ammoniaks erklärt sich leicht aus der Erfahrung, dass das Doppelsalz von weinsaurem Eisen und Ammoniak nicht durch Blutlaugensalz gefällt wird.

Eben so verhält sich das citronensaure Eisenoxyd unter denselben Umständen.

Einmal gebildetes und aus Eisenoxydsalzen frisch gefälltes Berlinerblau wird nicht von der Weinsäure aufgelöst. Fügt man aber nachher Ammoniak dazu, so geht die blaue Farbe in Weiss über und es zeigen sich dann je nach der Menge des Ammoniaküberschusses verschiedene Farben. Der Niederschlag wird violett, amethystfarben, rosenroth, blassroth und dann weiss. Derselbe weisse Niederschlag wird dann durch Hinzufügen von Weinsäure wieder blau und nachher durch Ammoniak wieder weiss.

Unter Wasser der Luft ausgesetzt, bleibt er weiss, und beim Trocknen wird er wieder blau. Giesst man auf das Berlinerblau vorher fertiges weinsaures Ammoniak, so löst es sich darin mit prächtig violetter Farbe auf. Uebergiesst man aber erst mit Weinsäure und giesst man dann Ammoniak hinzu, so bleibt das Berlinerblau entfärbt und weiss ungelöst zurück.

XLV.

Cyanursaures Amyloxyd.

Ueber das krystallinische Product der Einwirkung von Cyansäure auf Fuselöl, welches Liebig kürzlich erhielt, hat Herr A. Schlieper (Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. LIX, S. 24) weitere Versuche angestellt.

Um diesen Körper zu erhalten, erhitzt man Cyanursäure in einer kleinen Retorte und leitet die gebildete Cyansäure in wasserfreies Fuselöl, wodurch die Flüssigkeit binnen Kurzem zu Krystallen erstarrt. Um diese Krystalle von Fuselöl zu befreien, kocht man

sie lange mit Wasser und lässt sie daraus krystallisiren. Die Analyse dieses Körpers zeigte die Zusammensetzung des cyanursauren Amyloxyds:

$$2\ Cy_3\ O_3\ 3\ Am\ O,\ 9\ Aq = C_{42}\ H_{42}\ N_6\ O_{18}.$$

Also zwei Aeq. krystallisirte Cyanursäure auf 3 Aeq. Amyloxydhydrat.

Es ist in heissem Wasser löslich, in kaltem unlöslich und wird davon nicht benetzt, krystallisirt in perlmutterglänzenden fettigen Schuppen. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Alkalien scheiden wieder Fuselöl aus, es schmilzt und sublimirt bei 100°. Stärker erhitzt, wird Fuselöl frei und es bleibt reine Cyanursäure zurück.

XLVI.

Analysen einiger sehr alter Kunstproducte.

Von

J. Girardin.

(Auszug.)

(*Journ. de Pharm. et de Chim. T. X. 5. Ann. III. Sér. p.* 321.)

1) *Eine blaue Mineralfarbe, welche in einer gallo-romanischen Villa des untern Seinedepartements gefunden wurde und im Museum zu Rouen aufbewahrt wird.*

In dem Brotonner Wald in der Nähe von Routot fand man vor einigen Jahren die Reste einer gallo-romanischen Villa. Unter verschiedenen andern merkwürdigen Gegenständen wurde auch ein Gefäss, welches ein Arbeiter mit einer Hacke zerschlug, aufgefunden, worin sich eine blaue Masse fand, die ohne Zweifel pulverförmig gewesen und durch Feuchtigkeit zusammengeballt war. Aus dieser Masse zog Salzsäure 15,5 Procente kohlensauren Kalk und Spuren von Eisen aus. Nach dieser Behandlung blieb ein Pulver zurück, welches die Farbe des Ultramarins hatte, und man konnte mit Hülfe der Loupe deutlich erkennen, dass dieses rückständige Pulver ein zerstossenes Glas war. Es widerstand der heftigsten Hitze, ohne zu schmelzen, die starken Säuren

wirkten nicht darauf ein und es musste für die Analyse mit
aufgeschlossen werden. Die Analyse ergab:

Kieselsäure	49,4
Thonerde	6,4
Kalk mit Spuren von Eisen und Talkerde	19,4
Natron	15,5
Kupferoxyd	9,3
	100,0.

Diese blaue Farbe ist also ein mit Kupferoxyd gefärbte
fluss und dem Vitruvischen Blau oder der Alexandrinischen
analog. Bei Vergleichung der Analysen, die man über die
Farben des Alterthums angestellt hat, findet man, dass die
andrinische Fritte allgemein verbreitet war, und man mod
sie durch Zusatz von Kreide. Sie verdient ihrer Haltbark
gen wieder aufgenommen zu werden und man erhält sie dur
sammenschmelzen von 60 Theilen Sand, 54 Theilen Natron
— 10 Theilen Kupferspänen.

2) *Gefärbte Tünchen, welche in gallo-romanischen Vil
untern Seinedepartements gefunden waren.*

Hr. Abt Cochet entdeckte 1843 in der Ebene von Bo
in der Nähe von Etretat die Reste einer gallo-romanischen
Die Mauern derselben waren mit einer rothen Farbe getüncl
manche Fragmente, die sehr gut erhalten waren, zeigten ein
lebhafte Farbe. Diese rothe Farbe war rother Ocher. Di
schiedenen Ocherarten sind im Alterthum häufig angewandt
Plinius, Vitruv und Theophrast beschreiben mehrere
Erden. Nach der Analyse von Chaptal waren die rothe
ben, die man unter anderen Farben in dem Laden eines F
händlers zu Pompeji aufgefunden hatte, Ocher.

3) *Ein Krystallglas, welches in einem gallo-roman
Grabe in der Nähe von Rouen gefunden wurde.*

Im Jahre 1843 wurden beim Eisenbahnbau zwischen
ville und Quatremans in der Nähe von Rouen zwei alte ga
manische Särge gefunden. Sie waren sehr wohl erhalte
man fand darin Bronze-Medaillen mit dem Bilde Consta
des Gros... kupferne Ringe, kleine eiserne Nägel, Sk

Glasgefässe und irdene Gefässe. Die Gestalt der Glasgefässe war derjenigen, welche die meisten römischen haben, ganz ähnlich. Eins derselben zeichnete sich durch sein Gewicht aus und wurde zerbrochen gefunden. Die Stücken desselben waren wenig cohärent, leicht zerbrechlich und von weisserer Masse als die anderen. Die Vermuthung, dass es Blei enthielt, wurde durch eine Analyse bestätigt und es zeigt also dieser Fund, dass die Alten das Krystallglas kannten. Das Blei enthielt eine Spur Kupfer, so wie es sich in der Bleiglätte findet.

4) *Ein etruskisches blaues Glas.*

Stücke von einem sehr kunstvoll gefärbten Glase, welche in einem, in der Gegend des alten Etruriens aufgefundenen Grabe gefunden wurden, zeigten sich sehr merkwürdig. Die Gestalt war der unserer einfachen Untertassen ähnlich, die Glasmasse aber war aus gebänderten Lamellen zusammengesetzt, die sich um einander schlangen, braun und blau gefärbt und äusserst nett verschmolzen waren.

Das Ganze war mit gelben und weissen Flecken übersäet und ein blauer und ein weisser Faden machte die Borde des Gefässes aus. Das Blau in dem Glase rührte von Kobalt her. Davy machte im Jahre 1815 schon die Entdeckung, dass die blauen Farben der Gläser, die man in griechischen Gräbern fand, mit Kobalt hergestellt wären. Vitruv und Plinius beschreiben eine Methode, das indische Blau (Indigo) nachzuahmen, indem man das Pulver eines blauen Glases, welches die Griechen ὕαλος nannten, mit Kreide oder einem weissen Thone mengte. Dieses Glaspulver war demnach wahrscheinlich eine Smalte.

Theophrast erwähnt die Anwendung des Kupfers bei der Glasfabrication, vielleicht hielten die Griechen das Kobalt für eine Art Kupfer.

5) *Ein blaues durchsichtiges gallo-romanisches Glas.*

Die blaue Farbe eines Glasgefässes, welches bei Jort in der Nähe von Falaise aufgefunden war, rührte von Kupfer her und nicht von Kobalt. Man hat also die Alexandrinische Fritte auch zur Färbung der blauen Gläser benutzt.

5) *Eine antike Löthung.*

Eine antike bleierne Urne, welche bei Roncheralles in der Nähe von Balbec gefunden war, zeigte an der Verbindung des

Bleibleches, welches die Höhlung derselben einschloss, eine Löthung mittelst einer darauf gelegten Metallplatte. Es ergab sich auch dieses als Loth dienende Metall, womit auch der Boden der Urne angelöthet war, als Blei. Den Inschriften zufolge muss diese Urne etwa aus dem 3. Jahrhundert herstammen.

7) *Gallo-romanische bronzene Beile.*

Im Walde von Roumane fand man eine kleine Niederlage gallo-romanischer Beile, wovon der grösste Theil zerbrochen war. Diese Bronze bestand in 100 Theilen aus:

Kupfer	77,77
Zinn	19,61
Zink	1,44
Blei	1,18.

Das Zink und Blei ist, wie man sieht, zufällig und gewiss nur eine Verunreinigung des Zinnes.

Eine andere Bronze eines in der Nähe von Elbeuf gefundenen Beiles war röthlich, liess sich leicht feilen und war sehr brüchig; sie bestand aus:

Zinn	25,1
Kupfer	74,9
	100,0.

Wenn schon, wie diese beiden Proben zeigen, die Alten ihre Bronzen nach verschiedenen Vorschriften herstellten, so waren sie doch reicher an Zinn als die unsrigen und nähern sich mehr den zu Instrumenten dienenden Legirungen.

Pearson untersuchte mehrere Hellebarden, Hacken und andere römische Schneideinstrumente und fand immer nur Zinn und Kupfer und zwar ersteres in dem Verhältniss von 10—14 Procent.

Vauquelin fand in einem aus Aegypten von Passalacqua mitgebrachten Dolch:

Kupfer	85
Zinn	14
Eisen	1.

8) *Ein in einem ägyptischen Gefässe gefundenes Sediment.*

Ein ägyptisches Gefäss von sehr hohem Alter enthielt einen

schwarzen pulverförmigen Inhalt. Dem Aeussern nach diente das Gefäss bei der Toilette. Das Pulver, welches es enthielt, war Schwefelblei.

9) *Ein verzinntes gallo-romanisches Kupfergefäss.*

In der Nähe von Neuville wurden auf einem Raume von 25 Metern Länge und 6 M. Breite über zweihundert mit den Leichen eingegrabene Gefässe mit verschiedenen metallischen Gegenständen gefunden. Unter diesen befand sich ein kleines Gefäss von weissem Metall, welches aber beim Anfeilen innerlich roth erschien. Der weisse Ueberzug bestand aus:

Zinn	68,88
Blei	31,12.

Die Kunst des Verzinnens ist sehr alt und schon Plinius redet davon und schreibt sie den Gallo-Romanen zu.

XLVII.

Farbe der Manganoxydulsalze.

Ueber die Farbe der Manganoxydulsalze hat Hr. A. Völker (Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. LIX, S. 33) durch Versuche gefunden, dass die rosenrothe Farbe derselben von einer höhern Oxydationsstufe des Mangans herrühren kann. In diesem Falle verschwindet diese Färbung, sobald man die Lösung mit reducirenden Mitteln behandelt. In den meisten Fällen aber ist die Ursache ein Gehalt an Kobalt. Dieser kann durch vorsichtiges Ausfällen der Salzlösungen durch tropfenweises Zufügen von Schwefelammonium entfernt und durch Glühen des trocknen schwefelsauren Salzgemenges, wodurch das Kobaltsalz zersetzt wird, vermindert werden. Kobaltfreie und von Oxyd freie Manganoxydulsalze sind indessen nicht absolut farblos, nur kleine Mengen erscheinen ganz farblos; in grössern Massen gesehen, haben dieselben eine schwache rosenrothe Färbung.

Bei der bekannten Trennung des Kobalts und Mangans durch Glühen der Chlorverbindungen in einem Wasserstoffstrom zeigte sich, dass das Manganchlorür, in einem Strome von Wasserstoff

geglüht, sich beträchtlich verflüchtigte. Die Flamme des entzündeten Gases wurde leuchtend und setzte an kaltes Porcellan Manganoxydflecke ab.. Auch werden bei sehr heftigem Feuer Flittern von Manganchlorür erhalten.

XLVIII.

Ueber die Löslichkeit des Bleies in reinem Wasser.

Von

Lieut. Col. **Ph. York.**

(*Phil. Mag. and Journ. of Sc. No.* 184. *III. Ser. p.* 17.)

Frühere Versuche des Verf. über Auflöslichkeit des Bleies in Wasser bei Zutritt der Luft sind bereits durch Bonsdorff bestätigt. Derselbe fand, dass 7000 Theile Wasser bei Abhaltung der Kohlensäure 1 Th. Bleioxyd gelöst enthalten, während Verf. früher $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{10}$ angegeben hat. Später sind von Christison und Phillips über diesen Gegenstand noch Abhandlungen erschienen. Letzterer Chemiker spricht die Meinung aus, dass das Bleioxyd nur mechanisch in dem Wasser vertheilt, aber nicht darin gelöst sei, weil man das Wasser durch Filtriren frei von dem gelösten Blei erhalten kann. Verf. hält diesen Umstand nicht für entscheidend, um annehmen zu können, dass das Blei nicht aufgelöst sei, vielmehr zeigt die Lösung, die auch nach längerer Zeit der Ruhe sich wie eine Lösung verhält, ferner an der volta'schen Säule metallisches Blei giebt und nicht allein auf das metallische Blei, sondern überhaupt auf alle Körper Bleioxydkrystalle absetzt, das Gegentheil.

Um indessen diesen Gegenstand besser kennen zu lernen, wurden einige Versuche angestellt. Es fand sich, dass das Papier, wodurch die Bleilösungen filtrirt waren, wenn es nachher in Schwefelwasserstoffwasser gelegt wurde, gebräunt wurde, und unter dem Mikroskope konnte bei 150—400facher Vergrösserung mitunter deutlich wahrgenommen werden, dass die färbende Masse im Innern der Papierfasern sich befand. Demnach *theilt das* Papier die Eigenschaft, dieses Oxyd aus seinen Lösun-

en herauszuziehen, mit vielen andern porösen Körpern, bei
welchen ähnliche Erscheinungen längst beobachtet sind.

Wenn indessen eine sehr grosse Menge einer solchen Lösung durch ein vorher ausgewaschenes Papier filtrirt wurde, zeigen die Reagentien, dass nur die ersten Theile der Flüssigkeit bleifrei waren, die letzten dagegen blieben immer noch bleihaltig, und nach Verlauf einer gewissen Zeit wirkte das Papier offenbar gar nicht mehr auf die Bleioxydlösung in Wasser ein.

XLIX.

Ueber das in der Photographie angewandte salpetergerbsaure Silber.

Von

Geo. S. Cundell.

(*Phil. Mag. and Journ. of Sc. III. Ser. No.* 192. *p.* 101.)

Wenn man jodirtes Papier mit salpetersaurer Silberlösung behandelt, so erhält man zwar eine für Lichteindrücke höchst empfindliche Oberfläche, allein man kann diese Empfindlichkeit noch sehr dadurch erhöhen, dass man der Silberlösung Gallussäure hinzufügt.

Dergleichen Präparate aber haben das Uebel, dass sie häufig freiwillige und vom Lichte ganz unabhängige Zersetzungen erleiden, so dass sie dadurch für die Photographie ganz unbrauchbar werden.

Diesem Uebel kann man durch Zusatz von ein wenig Essigsäure abhelfen. Es wird dadurch das Präparat constanter und weniger empfindlich.

Ist zu wenig Essigsäure vorhanden, so tritt die freiwillige Zersetzung früher oder später ein und macht das Papier unbrauchbar; ist zu viel angewandt, so wird das Papier nur weniger empfindlich und kann nach einigen Stunden mit Nutzen angewandt werden.

Man hat somit in der Anwendung der Essigsäure ein Mittel, wodurch man die Empfindlichkeit des salpetergerbsauren Silber-

oxyds, je nach den Umständen, welche die chemischen Actionen beschleunigen oder hindern, modificiren und controliren kann.

L.

Notiz über Arsenwasserstoff.

Von

Louyet.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. III. Série, T. X. p.* 185.)

Wenn man sublimirtes Arsen in mit Wasser gefüllten und geschlossenen Flaschen verweilen lässt, so bemerkt man nach Verlauf einiger Tage einen widerwärtigen Knoblauchgeruch, welcher an den Geruch, der sich in feuchten, grün tapezirten Zimmern entwickelt, erinnert. Vielleicht ist das entwickelte Gas ein mit Arsendampf beladener Arsenwasserstoff oder ein eigenthümlicher und von dem gewöhnlichen As H_3 verschiedener Arsenwasserstoff. In einem wie im andern Falle also ein Gas mit grösserem Arsengehalte als das letztere.

LI.

Löslichkeit der Metalloxyde in Kali.

Ueber die Löslichkeit des Kupferoxyds, Eisenoxyds und Kobaltoxyds giebt H. A. Völker (Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. LIX, S. 34) an, dass in sehr conc. und von organischen Materien freier Kalilauge diese Oxyde etwas löslich sind. Die Lösung des Kupferoxyds in Kali kann mit vielem Wasser ohne Zersetzung verdünnt werden; dampft man sie zur Trockne und glüht man, so erhält man eine blaue geschmolzene Masse.

LII.
Chemische Mittheilungen.

Von

Wöhler.

Der Königl. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen wurden am 4. November von dem Hofr. Wöhler mehrere chemische Abandlungen vorgelegt, enthaltend die Resultate von theils eigenen, eils unter seiner Mitwirkung oder Leitung angestellten Unterachungen. Das Folgende ist ein kurzer Auszug daraus *).

1. *Ueber einige neue organische Verbindungen;* von J. v. iebig und F. Wöhler. Diese Untersuchungen sind als eine ortsetzung der gemeinschaftlichen Arbeit zu betrachten, elche die Verf. bereits vor 15 Jahren über die Cyansäure publiirt haben. Den Gegenstand derselben bilden vier neue orgaische Verbindungen, die sowohl durch ihre Entstehungsweise ls durch ihre eigenthümliche Constitution von grosser Merkwürigkeit sind.

1) *Allophansäure.* Unter dem Namen Cyanäther haben ie Verfasser früher einen Körper beschrieben **), der sich ugenblicklich bildet, wenn man den Dampf von Cyansäure in Alkohol leitet. Er krystallisirt in farblosen Prismen und zerfällt in höherer Temperatur in Alkohol und in Cyanursäure. Die Analysen ergaben für seine Zusammensetzung die empirische Formel: $C_8 N_2 H_8 O_6$.

Hiernach konnte er betrachtet werden als eine Verbindung von

1 Aeq.	Aether	$C_4 H_5 O$
2 „	Cyansäure	$C_4 N_2 O_2$
3 „	Wasser	$H_3 O_3$
		$C_8 N_2 H_8 O_6$,

*) Nachrichten v. d. G. A. Universität und d. Königl. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen, No. 18. Decbr. 1846.

**) Poggendorff's Annalen d. Phys. d. Ch. Bd. XX, S. 396.

oder, die Formel verdreifacht, als eine Verbindung von

3 Aeq.	Aether	$C_{12}\ H_{15}\ O_3$
2 „	Cyanursäure	$C_{12}\ N_6\ H_6\ O_{12}$
3 „	Wasser	$H_3\ O_3$
		$C_{24}\ N_6\ H_{24}\ O_{18}$,

was auch als eine Verbindung von 3 Aeq. Alkohol mit 2 Aeq. Cyanursäure repräsentirt werden konnte, in Uebereinstimmung mit seiner Zerlegungsweise in der Wärme. Was man auch in diesem Körper annehmen mochte, Cyansäure oder Cyanursäure, so hatte er, verglichen mit den übrigen Aetherverbindungen, eine anomale Zusammensetzung. Bei einem genaueren Studium hat es sich nun gezeigt, dass dieser Cyanäther weder Cyansäure noch Cyanursäure, sondern eine neue Säure enthält, für die sie den Namen *Allophansäure* vorschlagen *).

Diese Säure enthält die Elemente von 2 Aeq. Cyansäure und 3 Aeq. Wasser. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_4\ N_2\ H_3\ O_5$ ausgedrückt. Der krystallisirte Cyanäther ist die ganz normale, wasserfreie Aetherverbindung derselben und besteht aus:

1 Aeq.	Aether	$C_4\ H_5\ O$
1 „	Allophansäure	$C_4\ N_2\ H_3\ O_5$
		$C_8\ N_2\ H_8\ O_6$.

Sie entsteht dadurch, dass sich 2 Aeq. wasserhaltige Cyansäure das Wasseratom assimiliren, welches sich vom Alkohol trennt, indem er in Aether übergeht.

Zu den Beweisen für diese Ansicht gehört zunächst die Thatsache, dass diese Säure auf andere Basen übertragen werden kann. Als Typus ihrer Salze wird das Barytsalz beschrieben. Es ist: $\dot{Ba} + C_4\ N_2\ H_3\ O_5$.

Es könnte, ganz entsprechend der zuerst aufgestellten Betrachtungsweise der Aetherverbindung, als zweifach-cyansaurer Baryt mit 3 Aeq. Wasser betrachtet werden, $= \dot{Ba} + 2C_2NO + 3\dot{H}$.

---

*) Weil sie etwas Anderes ist, als sie ihrer Zusammensetzung und Entstehung nach scheint.

Allein es hat nicht die Eigenschaften eines cyansauren Salzes, wenig wie die eines cyanursauren.

Der allophansaure Baryt entsteht, wenn man die Aether- oder ethylverbindung in Barytwasser auflöst. Es setzt sich allmähg in harten, warzenförmigen Krystallaggregaten ab, und in der lüssigkeit bleibt Alkohol.

Dieses Salz reagirt alkalisch und ist in Wasser wieder volländig, jedoch nur schwer löslich. Wird seine Lösung erhitzt, trübt sie sich noch unter 100° und lässt den ganzen Barytgehalt s kohlensaureu Baryt fallen. Zugleich entwickelt sich unter ufbrausen Kohlensäure, und in der Flüssigkeit findet man dann ichts Anderes als reinen Harnstoff.

Wird das Salz in einer Retorte für sich erhitzt, so entwickelt s, ohne die geringste Spur von Wasser, eine grosse Menge von ohlensaurem Ammoniak (NH_3 $\ddot{C}$) und verwandelt sich in neuralen cyansauren Baryt, der klar geschmolzen zurückbleibt.

Uebergiesst man das Salz mit einer Säure, so entwickelt es nter starkem Brausen Kohlensäure, und zwar ohne den geringten Geruch nach Cyansäure. Die entstandene Lösung enthält eine Spur Ammoniak, wie es bei einem cyansauren Salz der Fall ein muss, sondern statt dessen Harnstoff. Auf dieselbe Weise, ur langsamer, wird es selbst durch Kohlensäuregas zerlegt.

Reibt man das Barytsalz bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron, in unzureichender Menge angewandt, zusammen, so entsteht das entsprechende Natronsalz. Seine Lösung reagirt alkalisch und wird nicht durch Chlorbaryum gefällt. Erhitzt man sie aber, so fällt letzteres sogleich kohlensauren Baryt.

Alle diese Erscheinungen, welche die Salze zeigen, stehen it der obigen Annahme, dass sie eine eigenthümliche Säure, $= C_4\ N_2\ H_3\ O_5$, enthalten, in vollkommenem Einklang und sind it Wahrscheinlichkeit auf keine andere Weise erklärbar. Diese Säure, sobald sie bei Gegenwart von Wasser von der Base getrennt, oder sobald die Lösung ihrer Salze erhitzt wird, nimmt die Elemente von 1 Atom Wasser auf und zerfällt damit in Kohensäure und in Harnstoff.

Diese Zersetzungserscheinungen, im Einklange mit der bekannten empirischen Formel für den sogenannten Cyanäther, waren für sich hinreichend, die Zusammensetzung für die Allophan-

säure festzustellen. Indessen, sich hiermit nicht begnügend, haben die Verf. ihre Zusammensetzung auch durch directe Analysen des Barytsalzes controlirt.

Das Aequivalentgewicht der Allophansäure ist 1188,04. Sie ist so zusammengesetzt, als wäre sie eine Verbindung von 2 Aeq. Kohlensäure, 1 Aeq. Cyansäure und 1 Aeq. Ammoniak. Mit 1 Aeq. Wasser, das hinzutritt, bilden die beiden letzteren Harnstoff, und die Kohlensäure tritt aus. Die Vf. sind indessen weit entfernt sich vorzustellen, dass sie die Elemente wirklich so zusammengepaart enthalte.

2) *Trigensäure* *). Sie entsteht durch Einwirkung der Cyansäure auf Aldehyd, unter lebhafter Entbindung von Kohlensäure. Ihre Zusammensetzung im krystallisirten Zustand wird durch die Formel: $\dot{H} + C_8 N_3 H_6 O_3$ ausgedrückt. Sie kann betrachtet werden als eine Verbindung von:

2 Aeq.	Cyansäure	$C_4 N_2 O_2$
1 „	Aldehyd	$C_4 H_3 O$
1 „	Ammoniak	$N H_3$
		$C_8 N_3 H_6 O_3$.

Das basische Wasseratom mitgerechnet, enthält sie die Elemente von 1 At. Harnstoff und 1 At. cyansaurem Acetyloxyd (Aldehyd).

Sie entsteht aus 1 Aeq. Aldehyd ($C_4 H_3 O + \dot{H}$) und 3 Aeq. wasserhaltiger Cyansäure, indem sich die Elemente von 1 Aeq. Cyansäure mit dem basischen Wasser aller 3 Cyansäure-Aequivalente in Kohlensäure und Ammoniak verwandeln. Das Ammoniak geht in die entstehende Verbindung ein, die Kohlensäure tritt gasförmig aus. Das Wasseratom des Aldehyds wird das basische Wasser der Säure.

Die Trigensäure krystallisirt in kleinen, meist sternförmig vereinigten Prismen. Sie reagirt und schmeckt schwach sauer und ist in Wasser schwer löslich, in Alkohol kaum löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie, zersetzt und verkohlt sich aber hierbei, indem sie einen Dampf entwickelt, der stark nach *Chinolin* riecht und alkalisch reagirt. Dieses Verhalten ist sehr charakteristisch

*) Weil sie aus 3 Verbindungen erzeugt betrachtet werden kann.

ınd als neue Bildungsweise des Chinolins von besonderer Merk- vürdigkeit. Die Vf. haben sich überzeugt, dass es wirklich Chinolin (Leukol) ist, was hier gebildet wird.

Von den Salzen der Trigensäure ist bis jetzt nur das Silber- alz untersucht. Eine Lösung der Säure wird nicht durch neu- rales salpetersaures Silberoxyd gefällt. Mischt man aber dann llmählig verdünntes Ammoniak hinzu, so scheidet sich trigensau- es Silber als ein weisser, pulveriger Niederschlag ab.

3) *Thialdin.* Mit diesem Namen *) bezeichnen die Verf. inen Körper, welcher aus der wechselseitigen Einwirkung von ldehydammoniak und Schwefelwasserstoff entspringt und merk- rürdigerweise eine sauerstofffreie organische Base ist.

Die Darstellung des Thialdins ist sehr einfach. Man leitet urch eine Auflösung von Aldehydammoniak in Wasser einen trom von Schwefelwasserstoffgas. Schon nach einer halben tunde trübt sich die Flüssigkeit und es scheiden sich allmählig ine Menge von farblosen, campherähnlichen Krystallen aus, relche das Thialdin sind, dessen vollkommene Reinigung aus- ihrlich beschrieben wird.

Das Thialdin bildet grosse, farblose, glänzende Krystalle von der 'orm des Gipses. Es bricht stark das Licht, hat einen eigenthümli- hen, unangenehmen Geruch, 1,191 spec. Gew. bei + 18°, schmilzt ei 43°, erstarrt wieder bei 42° krystallinisch und verdunstet schon ei gewöhnlicher Temperatur ohne Rückstand. Mit Wasser destillirt ohne Zersetzung über; aber für sich der Destillation unterworfen, ird es zersetzt, es geht ein sehr übelriechendes Oel über, von dem ır ein Theil und erst nach längerer Zeit erstarrt, und es bleibt ein cker, brauner, schwefelhaltiger Rückstand. In Wasser ist es sehr enig löslich, in Alkohol leicht löslich, in Aether sehr leicht löslich. Pulverform zerfliesst es bei gewöhnlicher Temperatur in Aether- impf oder in ätherhaltiger Luft.

Das Thialdin ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben. In allen iuren ist es leicht löslich und verbindet sich damit zu krystalli- rbaren Salzen.

Das Thialdin so wie seine Salze werden beim Erwärmen mit ıer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zersetzt; es ent- teht Schwefelsilber und es entwickelt sich ein leicht anzündbares

---

*) Zusammengezogen aus *θεῖον* und Aldehyd.

Gas, welches den Geruch und die andern Eigenschaften des Aldehyds besitzt. In der Flüssigkeit findet man salpetersaures Ammoniak.

Mit Zugrundelegung des durch die Analyse des salzsauren und salpetersauren Salzes ausgemittelten Atomgewichts wurde das Thialdin nach der Formel: $C_{12}NH_{13}S_4$ zusammengesetzt gefunden.

Das *salzsaure Thialdin* bildet grosse regelmässige, farblose, klare Prismen von grossem Glanz und oft von Zoll-Grösse. Es ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, weniger in Alkohol, in beiden um so viel mehr in der Wärme, dass man durch Abkühlung schöne und vollkommen regelmässige Krystalle daraus erhalten kann. In Aether ist es nicht löslich. Im trocknen Zustande erhitzt, zerlegt sich das salzsaure Salz, ohne zu schmelzen, indem es braun wird und sich Salmiak unter Entwickelung eines äusserst stinkenden, mit trüber, leuchtender Flamme brennenden Gases sublimirt. Das salzsaure Thialdin besteht aus $NCl +$ $C_{12}NH_{13}S_4$.

Das *salpetersaure Thialdin* bildet feine weisse Nadeln, in Wasser leichter löslich als das salzsaure Salz, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, beim Erhitzen schmelzbar und sich zersetzend. Es ist $= \dot{H}\ddot{N} + C_{12}NH_{13}S_4$.

Die Bildung des Thialdins ist leicht erklärbar; summarisch genommen, besteht der Vorgang darin, dass sich 3 Aequivalente Aldehydammoniak mit 6 Aeq. Schwefelwasserstoff, zusammen $=$ $C_{12}H_{27}N_3S_6O_6$ umsetzen zu:

1	Aeq	Thialdin	$C_{12}H_{13}NS_4$
6	„	Wasser	$H_6\ O_6$
2	„	Schwefelammonium	$H_8\ N_2S_2$
			$C_{12}H_{27}N_3S_6O_6$.

Was aber die wahre Zusammensetzungsweise dieses Körpers betrifft, so steht sie mit der Frage über die eigentliche Constitution der organischen Basen überhaupt in zu engem Zusammenhang, als dass man schon jetzt, wo in diesem Gebiete noch zu wenig Erfahrungen vorliegen, mit Wahrscheinlichkeit eine bestimmt Ansicht auszusprechen versuchen könnte. Man ahnt aber, wi *wichtig* für diese allgemeine Frage gerade Thatsachen, wie dies

Bildungsweise des Thialdins, in Zukunft werden müssen, wie vielleicht gerade sie den Schlüssel zur Lösung derselben abgeben werden. Wir wollen nur auf eine, hier sogleich in die Augen fallende Erklärungsweise der Constitution und basischen Natur des Thialdins hindeuten, dass es nämlich als eine gepaarte Ammoniumverbindung betrachtet werden kann, bestehend aus 1 Aeq. Schwefelammonium und 3 Aeq. eines Körpers, der die dem Aldehyd proportional zusammengesetzte Schwefelverbindung, das Acetylsulphuret, $= C_4 H_3 S$ wäre.

4) *Selenaldin.* Die Existenz und Bildungsweise des Thialdins musste natürlicherweise auf die Idee führen, eine analoge Selenverbindung, ein *Selenaldin* hervorzubringen. Diess gelang vollkommen, allein es zeigte sich, dass das Selenaldin so leicht veränderlich ist, dass es bis jetzt nicht einer ausführlicheren Untersuchung unterworfen werden konnte.

Das Selenaldin entsteht, wenn man in eine mässig concentrirte Lösung von Aldehydammoniak Selenwasserstoffgas leitet. Es scheidet sich in Gestalt kleiner farbloser Krystalle ab und ist ohne Zweifel isomorph mit dem Thialdin. An der Luft wird es sogleich gelb. Es riecht schwach, aber unangenehm und ist in Wasser etwas löslich, viel leichter in Alkohol und Aether. Es hat die Eigenschaften einer Basis, denn es wird von verdünnter Salzsäure leicht aufgelöst und durch Ammoniak daraus wieder weiss und krystallinisch gefällt. In allen Formen ist es aber äusserst leicht zersetzbar.

Ein *Telluraldin* hervorzubringen, gelang nicht.

II. *Ueber das Monardaöl,* von Dr. Arppe. (Vgl. Bd. XXXVIII, 147). Das ätherische Oel der *Monarda punctata* (Horse-Mint), welches jetzt im nordamerikanischen Handel vorkommt, ist gelbroth, riecht nach Thymian und setzt eine grosse Menge eines krystallisirten Stearoptens ab. Das davon getrennte Elaeopten hatte 224° Siedepunct und enthielt C 86,41, H 9,85 und O 3,74. Das Stearopten bildet grosse rhombische Tafeln. Sein Geruch ist dem des Thymians auffallend ähnlich, sein Geschmack ist brennend scharf. Es schmilzt bei 48° und lässt sich leicht überdestilliren, sowohl für sich, als auch mit Wasser. Sein Siedepunct liegt bei 220°. Für sich destillirt, erstarrt der übergegangene Theil und bildet sehr deutliche, ausgezeichnet glänzende Krystalle. Mit Wasser destillirt, schmilzt es darauf wie ein Oel, destillirt auch als solches

über und bleibt dann sehr lange flüssig, erstarrt aber bei Berührung mit einem festen Körper sogleich. In Salzsäuregas wird es schön purpurroth, welche Farbe durch Alkalien in Blau und Smaragdgrün umgeändert wird.

Für seine Zusammensetzung ergab sich die empirische Formel $= C_{10} H_7 O$. Betrachtet man dieses Stearopten als ein Oxyd $= C_{10} H_7 + O$, so kann das Elaeopten als eine Verbindung von 3 Atomen desselben Radicals mit 1 Atom Sauerstoff betrachtet werden $= 3 C_{10} H_7 + O$.

III. *Ueber den Kieselsäuregehalt der Vogelfedern*, von Dr. von Gorup-Besanez. Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass die Kieselsäure einen nie fehlenden Bestandtheil der Federfahne ausmacht, dass ihre Menge sehr bedeutend und dass ihr Dasein für die Bildung dieser Organe vielleicht eben so wesentlich ist, wie der phosphorsaure Kalk für die Knochen. Durchschnittlich betrug der Aschegehalt in der Federfahne 4 Procent, und diese Asche enthielt 30 bis 40 Proc. Kieselerde.

In den Federspulen und dem sogenannten Mark dagegen ist der Gehalt an unorganischen Stoffen und Kieselsäure viel geringer.

Sämmtliche Aschen waren eisenhaltig, am meisten die von Papageienfedern. Ausserdem enthielten sie phosphorsauren Kalk und phosphorsaures Natron, aber weder schwefelsaure Salze noch Chlorverbindungen.

IV. *Analyse des Schleimhaut-Epitheliums*, von Demselben. Die Zusammensetzung desselben war bis jetzt nicht bekannt. Es war von Interesse, sie mit der der Epidermis zu vergleichen. Das Material dazu wurde in hinreichender Menge durch Abschaben aus den Barten eines Wallfisches erhalten. Unter dem Mikroskop zeigte sie sich als wohlausgebildetes, grosses Pflasterepithelium, in der Structur nicht verschieden von dem des Menschen. Gegen Reagentien verhielt es sich ganz wie die Albumin-Körper. Es gab 1,17 Procent Asche und enthielt 2,48 Procent Schwefel, ohne schwefelsaure Salze. Seine Elementarzusammensetzung stimmte so nahe mit der der Epidermis überein, dass beide als gleich zusammengesetzt betrachtet werden können.

V. *Untersuchungen über das Chloral*, von Dr. Städeler *)-

*) Aus dessen Inaugural-Dissertation. Göttingen 1846.

Versuche über die Lösung der Frage, welche Verwandlungen organische Körper durch Chlor im Ausscheidungszustande erleiden, haben ursprünglich den Grund zu der vorliegenden Arbeit gelegt.

Aus dem ersten Abschnitte derselben ist hier nur anzuführen, dass der Verf. das sogenannte unlösliche Chloral einer neuen Analyse unterworfen und bestätigt hat, dass es ein mit dem Chloral isomerischer Körper ist.

In dem zweiten Abschnitt beschäftigt sich der Verf. ausführlich mit der von ihm zuerst beobachteten Bildungsweise des Chlorals aus Stärke und Zucker. Man erhält es aus diesen Substanzen, wenn man 1 Th. davon in 7 Th. mässig starker Salzsäure mit Hülfe von Wärme auflöst, nach dem Erkalten 3 Th. fein geriebenen Braunstein zumischt und die Masse dann der Destillation unterwirft. Das Destillat enthält Chloral, Ameisensäure und einen schweren, öläbnlichen Körper. Die Trennungsweise dieser Producte ist ausführlich beschrieben. Das daraus dargestellte Chloral besass dieselbe Zusammensetzung und Eigenschaften wie das aus Alkohol gebildete.

Das *Chloralid*, der Gegenstand des dritten Abschnittes, ist ein von dem Verf. entdeckter neuer Körper, der durch Einwirkung von concentrirter erwärmter Schwefelsäure auf Chloral entsteht. Es entbindet sich hierbei Chlorwasserstoffsäure und das Chloral verwandelt sich in einen farblosen krystallinischen Körper, dessen weitere Darstellung genau beschrieben wird.

Das Chloralid bildet rechtwinklige Prismen mit einfach schiefer Endfläche, meist mit Abstumpfung der schiefen Endkanten. Sie gehören zum klino-rhombischen System, sind klar, glasglänzend und haben einen ausgezeichneten Blätterdurchgang parallel den prismatischen Flächen. Es schmilzt bei 114° und erstarrt erst wieder bei 106°. Es ist unzersetzt flüchtig und siedet bei 200°. Es hat einen nur schwachen Geruch, beim Erhitzen aber riecht es durchdringend, reizend, dem Chloral ähnlich. Es ist brennbar mit stark leuchtender, grün gesäumter Flamme. Für sich ist es fast geschmacklos, aber seine Lösungen in Alkohol oder Aether schmecken scharf und stechend. Zu den Lösungen von Kalihydrat in Wasser und in Alkohol verhält sich das Chloralid wie das Chloral.

Die empirische Formel für das Chloralid ist $C_5\,H\!\!\!-Cl_3\,O_3$. Die-

ser Körper hat also die Zusammensetzung vom Chloral + 1 Atom Kohlenoxyd. Am wahrscheinlichsten ist seine rationelle Formel = $2C_2 HCl_3 + 3\ddot{C}$. Es wäre demnach eine Verbindung von 2 Atomen Formylsuperchlorid mit 3 At. Oxaloxyd, dem hypothetischen Körper, den man im Oxamid als mit Amid verbunden annehmen kann. Das Chloral dagegen, $C_4 HCl_3 O_2$, kann als eine Verbindung von 1 Aeq. Oxaloxyd mit 1 Aeq. Formylsuperchlorid betrachtet werden = $C_2 HCl_3 + \ddot{C}$, wodurch sich also in der Zusammensetzung beider Körper ungezwungen eine einfache Relation herausstellt.

In dem vierten Abschnitt werden die ölförmigen Körper beschrieben, die neben dem Chloral bei dessen Bildung aus Stärke erhalten werden und von denen der eine, durch seinen scharfen Geruch ausgezeichnete, wahrscheinlich ein Furfurol ist, worin die Hälfte des Sauerstoffs durch Chlor vertreten ist = $C_{15} H_6 Cl_3 O_3$. Dieses Oel ist in kaltem Wasser viel löslicher als in warmem, daher sich seine kalt gesättigte Lösung beim Erwärmen sogleich trübt und bei etwa 50° fast alles Oel in Tropfen abscheidet. Dieser Körper scheint nicht ohne Gegenwart von Wasser bestehen zu können; sobald man ihm alles Wasser entzieht, wie diess auch geschehen mag, so fängt er sogleich an, sich unaufhaltsam zu zersetzen, in eine braune, harzähnliche Substanz und in Chlorwasserstoffsäure.

VI. *Notiz über den Thorerdegehalt des Pyrochlors*, von Demselben. Der von dem Hofrath Wöhler im Pyrochlor von Miask gefundene Gehalt an Thorerde ist neuerlich von Hrn. Hermann geläugnet und die Beobachtung für einen Irrthum erklärt worden. Diess hat eine neue Analyse dieses Minerals veranlasst, mit besonderer Berücksichtigung der Substanz, die für Thorerde gehalten worden ist. Durch abermalige genaue Untersuchun[g] hat es sich bestätigt, dass es in der That Thorerde, der Irrthum also auf Seiten des Hrn. H. ist. Um nicht den geringsten Zwe[i]fel übrig zu lassen, wurde die Substanz an den Entdecker d[er] Thorerde geschickt, der sie ebenfalls für solche erkannte.

VII. *Ueber Manganverbindungen*, von A. Völker. *Sch[we]felmangan-Schwefelkalium* und *Schwefelmangan-Schwefelnat[rium]* entstehen, wenn man wasserfreies schwefelsaures Mangan[oxydul] mit $\frac{1}{5}$ Kienrus und dem dreifachen Gewicht kohlensauren [Kali] oder Natrons bei Glühhitze zusammenschmilzt und nach

Masse mit Wasser auszieht. Die Kaliumverbindung ist nach der Formel $3MnS + KS$ zusammengesetzt und bildet grosse, dunkelrothe, glimmerähnliche Krystallblätter, die mit granatrother Farbe durchscheinend und lebhaft glänzend sind. Selbst von den schwächsten Säuren wird sie unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwickelung vollständig aufgelöst. Die Natriumverbindung, $= 3MnS + NaS$, bildet kleine, glänzende, hellrothe Krystallprismen.

Das durch Schwefelammonium aus einem Manganoxydulsalz gefällte fleischrothe Schwefelmangan lässt sich bekanntlich nicht ohne Oxydation trocknen. Leitet man dagegen durch eine Auflösung von neutralem essigsaurem Manganoxydul Schwefelwasserstoff, so erhält man es von einer viel intensiveren rothen, unter Einfluss des Sonnenlichts bisweilen fast mennigrothen Farbe, und dann lässt es sich ohne Oxydation abfiltriren, waschen und trocknen.

Als Krystalle von natürlichem Manganoxydhydrat in dem Dampf von Schwefelkohlenstoff geglüht wurden, entstand Schwefelmangan als Pseudomorphose. Die Krystalle, indem sie sich durch und durch in Schwefelmangan verwandeln, ändern dabei nicht ihre Form und kaum ihren Glanz; ihre Farbe ist dunkel eisenschwarz mit einem Schein in's Grüne. Sie geben ein dunkelgrünes Pulver. Hat man die Operation nicht lange genug fortgesetzt, so bleibt im Innern der Krystalle ein hellgrüner Kern von Oxysulphuret, das seinerseits zuweilen noch einen Kern von Manganoxyd einschliesst.

VIII. *Ueber das Cholesterin*, von L. Schwendler und E. Meissner. Aus dieser Untersuchung ist zunächst hervorgegangen, dass das Cholesterin kein Fett, sondern eine Substanz eigener Art ist, und dass seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{84}H_{72}O_3$ ausgedrückt wird. Es gelang, eine bestimmte Verbindung desselben mit 2 Aequivalenten Wasser zu erhalten. Sie bildet durchsichtige schiefe Prismen eines klino-rhombischen Systems mit mikrodiagonaler Abweichung, genau mit dem Glanz und Bruch des Gipses. Beim Erwärmen werden sie undurchsichtig, milchweiss und perlmutterglänzend, unter Verlust des Wassers.

Getrocknetes Cholesterin, einem Strom von trocknem Chlorgas ausgesetzt, erhitzt sich bis zum Schmelzen und entwickelt

Salzsäuregas, indem es gelb und später braun wird. Durch sehr allmählige Einwirkung von mit Luft verdünntem Chlorgas konnte, ohne Nebenproducte, eine bestimmte Verbindung hervorgebracht werden. Sie bildet ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver. Bei 60° schmilzt sie, beim Erkalten erstarrt sie amorph, wie sie denn überhaupt auf keine Weise krystallisirt zu erhalten war. In Alkohol ist sie wenig löslich, in Aether leicht löslich. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{84}\ H_{60}\ Cl_{12}\ O_3$ ausgedrückt. Die Wirkung des Chlors auf das Cholesterin besteht also einfach darin, dass daraus 12 Aeq. Wasserstoff ausgeschieden und dafür 12 Aeq. Chlor aufgenommen werden. Mit Brom entsteht eine ganz ähnliche Verbindung. Aus diesen Verbindungen konnte nicht wieder Cholesterin hervorgebracht werden.

IX. *Ueber das Lactucon*, von Lenoir. Das Lactucarium, der eingetrocknete Milchsaft von *Lactuca virosa*, enthält eine krystallinische Substanz, deren Natur noch nicht genau bekannt war. Man hielt sie für eine Base und nannte sie *Lactucin*. Der Verf. hat gezeigt, dass sie diess nicht ist und dass sie keinen Stickstoff enthält; er nennt sie daher *Lactucon*, um den Namen Lactucin für den narcotischen Stoff zu behalten, der wahrscheinlich im Lactucarium enthalten ist.

Das reine Lactucon krystallisirt in feinen, farblosen, stern- und warzenförmig vereinigten Prismen. Es ist vollkommen geschmack- und geruchlos und scheint auf den Organismus ohne alle Wirkung zu sein. In Wasser ist es so gut wie unlöslich; dagegen ist es ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen. Es ist ohne Zersetzung schmelzbar, es erstarrt amorph, durchsichtig. Für sich ist es nicht flüchtig; zum Theil kriecht es unzersetzt an den Wänden des Gefässes hinauf, zum Theil zersetzt es sich und liefert dabei eine auffallend bedeutende Menge von Essigsäure. In einem Strom von Kohlensäuregas dagegen lässt es sich grösstentheils unzersetzt verflüchtigen; man bemerkt dabei einen ähnlichen Geruch, wie wenn Kautschuk bis zum Schmelzen erhitzt wird.

Das Lactucon ist ein sehr indifferenter Körper. Es ist nicht gelungen, dasselbe mit irgend einem andern Körper zu verbinden. Concentrirtes kaustisches Kali, sowohl in Wasser als in Alkohol gelöst, ist ohne Wirkung darauf. Eben so Chlorgas.

Die für seine Zusammensetzung gefundenen Zahlen entsprechen am nächsten und wahrscheinlichsten der Formel C_{40} H_{32} O_3. Es würde sich dann nur um 1 Aequivalent Wasserstoff, das es weniger enthält, vom *Betulin* unterscheiden, dem es sich übrigens, so wie den Harzen überhaupt, auch hinsichtlich seiner Eigenschaften sehr nähert, von dem es jedoch bestimmt verschieden ist.

LIII.
Ueber neue Schwefelverbindungen des Methyls und Aethyls.

Von

A. Cahours.

(*Ann. de Chim. et de Phys. T. XVIII, III. Sér. p.* 257.)

Regnault hat in seiner grossen Arbeit über die Einwirkung des Chlors auf die Aether eine höchst einfache Bereitungsweise der Schwefelverbindungen des Aethyls und Methyls kennen gelehrt. In derselben Arbeit hat dieser Chemiker die vorzüglichsten Eigenschaften dieser Körper sorgfältig beschrieben. Später entdeckte Gregory das Mercaptan der Methylreihe und zeigte, dass dieser Körper alle die Eigenschaften besitzt, die das Mercaptan der Aethylreihe bezeichnen, was die Analogie vorher zu erschliessen erlaubte. Es blieb noch zu untersuchen übrig, ob das moleculäre System C_4 H_6, welches die beiden Verbindungen C_4 H_6 S und C_4 H_6 S, H_2 S bildet, im Stande sei, nach Art der Metalle höhere Schwefelungsstufen zu bilden. In dieser Absicht waren die nachstehenden Untersuchungen unternommen.

Ich überzeugte mich, dass man sowohl bei Befolgung der Methode Regnault's, als der Zeise's, indem man statt des Einfach-Schwefelkaliums ein höheres anwendet, auch höhere Verbindungen des Methyls, nämlich ein Bisulphür und ein Trisulphür, erhalten kann.

Methylbisulphür.

Das Methylbisulphür kann man sehr leicht erhalten, sowohl wenn man einen Strom von Chloromethylgas in eine weingeistige Lösung von Zweifach-Schwefelkalium leitet, als durch Destillation eines Gemisches der concentrirten Lösungen von Zweifach-Schwefelkalium und sulphomethylsaurem Kalk. In beiden Fällen erhält man eine leicht gelbe Flüssigkeit, die bei 110—112° zu sieden anfängt und deren Siedepunct allmählig bis 160 und 170° steigt.

Wenn das Kaliumbisulphür sehr rein ist, so destillirt der grössere Theil bei 110—120°. Nimmt man dieses hinweg und trocknet man es über Chlorcalcium und unterwirft man es ein bis zwei Mal einer vorsichtigen Destillation, so erhält man schliesslich ein Product, welches zwischen 116 und 118° siedet, und dieses ist das Methylbisulphür. In reinem Zustande ist es eine farblose, klare, stark lichtbrechende Flüssigkeit von einem unerträglichen Zwiebelgeruch. Seine Dichte ist 1,046 bei 18°. Es ist in Wasser kaum löslich, theilt demselben aber seinen Geruch mit; Weingeist und Aether lösen es in jedem Verhältnisse auf. Es siedet zwischen 116 und 118°. Bei Annäherung eines brennenden Körpers entzündet es sich und brennt mit blauer Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure fort.

Chlor reagirt auf diesen Körper sehr energisch. Es bildet sich zuerst eine gelbliche Materie, welche in rhombischen Tafeln krystallisirt, die stark glänzen. Diese vergehen dann sehr bald und es tritt dann eine rubinrothe Flüssigkeit auf, und setzt man die Operation noch immer mehr fort, so erhält man schliesslich Chlorschwefel $S\ Cl_2$ und Chlormethylsulphür $C_4\ Cl_6\ S$.

Das Brom wirkt auf gleiche Weise auf diesen Körper ein und bildet durch Substitution daraus abzuleitende Körper. Sehr verdünnte Salpetersäure greift das Methylbisulphür in der Kälte nicht merklich an. Säure von mittlerer Concentration verhält sich indessen anders. In diesem Falle ist die Einwirkung sehr lebhaft, es entsteht Schwefelsäure und eine eigenthümliche Säure, die im Stande ist, mit Kali ein in langen asbestartigen Nadeln krystallisirendes Salz und mit Baryt ein in farblosen Tafeln krystallisirendes, stark glänzendes Salz zu bilden. Sie bildet ferner mit Strontian, Kalk und Bleioxyd lösliche und krystallisirbare Salze.

Schwefelsäure löst es in der Kälte und zersetzt es in der Wärme.

In einer Retorte mit concentrirter Kalilauge erhitzt, destillirt es ohne scheinbare Veränderung über. Dieses Product gab mir die folgenden Resultate:

I. 0,463 Substanz gaben 0,263 Wasser und 0,434 Kohlensäure.

II. 0,626 derselben Substanz gaben 0,358 Wasser und 0,582 Kohlensäure.

III. 0,348 desselben Productes gaben 1,722 schwefelsauren Baryt oder 0,2363 Schwefel = 67,90 Proc.

IV. 0,690 einer zweiten Probe gaben 0,398 Wasser und 0,644 Kohlensäure.

Diess führt zu folgenden Zahlen:

Kohle	25,57	25,36	—	25,45	C_2	25,53
Wasserstoff	6,30	6,34	—	6,40	H_6	6,38
Schwefel	—	—	67,90	—	S_2	68,09.

Die Dampfdichte dieses Productes bestätigt diese Formel ganz vollkommen. Es gab der Versuch:

Lufttemperatur	22°
Dampftemperatur	202°
Gewichtsüberschuss des Ballons	0,250 Grm.
Inhalt des Ballons	193 Cb. C.
Barometerstand	0,759
Luftrückstand	1 Cb. C.

Man erhält hieraus für das Gewicht eines Liters die Zahl 4,312 und mithin für die Dichte 3,310.

Ein zweiter Versuch gab: 3,287.

Setzt man voraus, dass das Molecül dieser Verbindung zwei Volumen Dampf enthalte, so erhält man die berechnete Dichte 3,259.

Man sieht daher, dass das Methylbisulphür eine dem einfachen Sulphür ähnliche Molecülärgruppirung hat.

Wenn man das Kaliumbisulphür durch das Persulphür dieses Metalles ersetzt, so erhält man bei demselben Verfahren eine beträchtliche Menge des Methylbisulphürs, es destillirt aber bei 100° ungefähr ein gelbes Product, welches mehr Schwefel enthält als das vorige und sich übrigens dem vorigen ganz ähnlich verhält.

Bei der Analyse gab dieses Product die folgenden Resultate:

I. 0,508 Substanz gaben 0,222 Wasser und 0,467 Kohlensäure.

II. 0,384 desselben Productes gaben 2,120 schwefels. Baryt oder 0,290 Schwefel = 75,5 Procent.

III. 0,620 Substanz zweiter Bereitung gaben 0,269 Wasser und 0,438 Kohlensäure.

Diese Resultate geben, auf Procente berechnet:

Kohlenstoff	19,70	—	19,26	C_2	19,05
Wasserstoff	4,85	—	4,80	H_6	4,76
Schwefel	—	75,6	—	S_3	76,19.

Der hohe Siedepunct dieser Substanz und die leichte Veränderlichkeit durch die erhöhte Temperatur verhinderten es, die

Dampfdichte zu bestimmen. Die vorigen Analysen aber setzen die Existenz des Methyltrisulphürs ausser Zweifel.

Es steht daher durch die vorhergehenden Analysen fest, dass das Methyl zwei neue Schwefelverbindungen bilden könne. Dieses Radical bildet mit Schwefel also:

C_2H_6, S

$C_2H_6\ S + H_2S$	Diese Verbindungen halten	KS
C_2H_6, S_2	mit den Schwefelungsstu-	$KS + H_2S$
C_2H_6, S_3	fen des Kaliums gleichen	KS_2
	Schritt.	KS_3.

Methylsulphocyanür.

Liebig beschrieb vor einigen Jahren unter dem Namen *Aethylsulphocyanür* eine Verbindung, die er erhielt, indem er ein Gemenge von Weingeist, Schwefelsäure und Schwefelkalium destillirte. Die durch diesen ausgezeichneten Chemiker angegebenen Resultate wurden bestritten und die Existenz dieses Körpers als zweifelhaft angesehen.

Indem ich mich mit dem Studium der Methylschwefelverbindungen befasste, versuchte ich es auch, das Schwefelcyanür zu erhalten.

Indem ich nun eine der vorigen ähnliche Methode befolgte, gelangte ich dahin, dieses Product in vollkommen reinem Zustande darzustellen. Indem ich ein Gemenge von gleichen Theilen Schwefelcyankalium und sulphomethylsaurem Kalke, beide in sehr concentrirter Lösung, anwandte, erhielt ich durch Destillation eine gelbe, mit den Wasserdämpfen übergehende Flüssigkeit, die, nachdem sie über Chlorcalcium getrocknet war, einen festen Siedepunct zeigte. Die ersten $\frac{9}{10}$ des Productes gingen bei 132 und 133° über, für die letzteren Antheile kann sich die Temperatur bis auf 137 und 138° steigern.

Die Darstellung dieses Productes ist durch das Stossen der Flüssigkeit beim Sieden einigermaassen erschwert. Man muss sehr vorsichtig erwärmen und Retorten von grossem Inhalte anwenden.

Das reine Methylsulphocyanür ist nach der Behandlung mit Chlorcalcium eine farblose und ganz klare Flüssigkeit. Es besitzt einen knoblauchartigen Geruch, sein Dampf ist unangenehm und betäubt. Es siedet constant bei 132 und 133°. Die Dampfdichte ist 1,115 bei 16°. Wasser löst es in sehr geringer Menge, nimmt aber den Geruch davon an.

Aether und Weingeist lösen es in jedem Verhältniss.

Das Chlor greift es in zerstreutem Lichte nur langsam an und bringt schöne Krystalle von festem Chlorcyan hervor; zu gleicher Zeit bildet sich eine grosse Menge eines gelben, schweren Oeles, welches in Berührung mit Ammoniak fest wird.

Kali greift es in der Kälte kaum an. Eine weingeistige Kalilösung zersetzt es in der Wärme und bildet Ammoniak und Methylbisulphür; im Rückstand findet man Cyankalium und kohlensaures Kali.

Flüssiges Ammoniak verändert es sehr schnell und erzeugt eine braune, dem Ulmin ähnliche Materie und eine weisse krystallisirbare Materie. Diese letztere bildet sich nur in geringerer Menge. Mit einer weingeistigen Lösung von Schwefelkalium versetzt, zersetzt sich das Schwefelcyanür des Methyls, es bildet sich Methylbisulphür und Schwefelcyankalium, was man leicht mit Eisenoxydsalzen erkennt.

Salpetersäure von mittlerer Concentration löst es in der Wärme auf und es scheidet sich daraus beim Erkalten wieder vollständig ab.

Die Analyse dieses Körpers bietet Schwierigkeiten dar. Wendet man mit Bleioxyd dabei an, so erhält man einen Ueberschuss an Kohle, der bis auf 8 und 9 Procente steigen kann; eine Lage von 7—8 Centimetern desselben ist durchaus ungenügend, der Kohlenstoffgehalt wird zwar geringer, ist aber immer noch zu gross. Um exacte Resultate zu erhalten, muss man eine Lage von 18—20 Centimetern Kupferoxyd und eine Lage von 20—25 Bleioxyd vorlegen. Leitet man die Verbrennung sehr langsam und vorsichtig, so erhält man Zahlen, die mit der Rechnung genau zusammenfallen.

Die Analyse dieses Productes gab mir nachstehende Zahlen:

I. 0,649 Substanz 0,247 Wasser, 0,788 Kohlensäure.

II. 0,719 derselben 0,269 Wasser, 0,874 Kohlensäure.

III. 0,428 derselben gaben 67,5 Cb. C. Stickstoff bei 10° und 0,765 M. mit Feuchtigkeit gesättigtes Gas.

IV. 0,645 einer zweiten Probe gaben 0,244 Wasser und 0,778 Kohlensäure.

V. 0,481 desselben Productes gaben 79 Cb. C. Stickstoff bei 16° und 0,764 M. mit Feuchtigkeit gesättigtes Gas.

VI. 0,614 desselben gaben 1,957 schwefels. Baryt oder 0,270 Schwefel.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.		
Kohlenstoff	33,17	33,20	—	32,98	—	—	C_4	32,87
Wasserstoff	4,22	4,14	—	4,21	—	—	H_6	4.11
Stickstoff	—	—	19,04	—	19,24	—	N_2	19,18
Schwefel	—	—	—	—	—	43,97	S_2	43,84.

Ich habe diese Formel durch die Dampfdichte bestätigt gefunden; Folgendes enthält die Versuche:

Lufttemperatur	14°
Dampftemperatur	214°
Gewichtsüberschuss des Ballons	0,130 Grm.
Inhalt des Ballons	2,01 Cb. C.
Barometerstand	0,755 M.
Luftrückstand	0.

Man erhält hiernach für das Gewicht des Liters 3,340
und in Folge dessen für die Dampfdichte 2,570
Eine zweite Bestimmung gab 2,549
Enthält das Molecül der Zusammensetzung 4 Volumen,
so giebt die Rechnung 2,537.

Aethylbisulphür. Pyrame Morin hat schon gezeigt, dass das Molecül C_4 H_{10} des Aethyls sich mit zwei Molecülen Schwefel vereinigt, um das Bisulphür C_4 H_{10} S_2 zu bilden.

Ich habe zwei Analysen angestellt, die mich zu denselben Resultaten führten, welche dieser Chemiker erhielt.

Ausserdem habe ich die Dampfdichte bestimmt.

Temperatur der Luft	18°
„ des Dampfes	212°
Gewichtsüberschuss des Ballons	0,435 Grm.
Inhalt desselben	224 Cb. C.
Barometerstand	0,762 M.
Luftrückstand	0.

Man erhält hieraus für das Litre Dampf die Zahl 5,550
und somit die Dichte 4,270
Die Rechnung giebt 4,240,
wenn das Molecül dieses Körpers 2 Volumen Dampf enthält.

Destillirt man schwefelweinsauren Kalk mit dem Kaliumpersulphür, so erhält man ebenfalls Aethylbisulphür. Es geht aber gegen das Ende der Rectification wieder ein rohes Product über, eine gelbe, wenig flüchtige Flüssigkeit, die bei der Analyse einem *Trisulphür* nahe liegende Zahlen gab.

lor greift die beiden vorigen Verbindungen heftig an, na-
h wenn man directes Sonnenlicht darauf einwirken lässt.
lpetersäure von mittlerer Concentration greift beide heftig
ie Portion Schwefel geht dabei in Schwefelsäure über;
em bildet sich noch eine gepaarte Säure, die mit Kali,
nd Bleioxyd krystallisirbare Doppelsalze bildet.

Aethylsulphocyanür.

stillirt man ein Gemenge von gleichen Theilen schwefel-
urem Kalk und Schwefelcyankalium, beide in concentrirter
, so erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, die durch
en mit Wasser und Digestion über Chlorcalcium und vor-
Rectification farblos, vollkommen klar und von einem dem
sulphocyanür ähnlichen Geruch erhalten werden kann.
chte desselben ist 1,020 bei 16°. Es siedet bei 146°.
n Wasser unlöslich, Weingeist und Aether lösen es in
erhältnissen. Das Aethylsulphocyanür verhält sich genau
Methylsulphocyanür. Bei der Analyse wurden erhalten:
0,598 Substanz gaben 0,316 Wasser und 0,912 Kohlens.
0,738 desselben Productes gaben 0,385 Wasser und 1,122
säure.
. 0,453 desselben Productes gaben 62 Cb. C. Stickstoff bei
'emperatur von 14° und dem Druck von 0,7615 M.
se Resultate geben:

Kohlenstoff	41,58	41,45	—	C_{12}	41,38
Wasserstoff	5,86	5,79	—	H_{10}	5,74
Stickstoff	—	—	16,17	N_2	16,09
Schwefel	—	—	—	S_2	36,79
					100,00.

e Versuche, die Dampfdichte zu bestimmen, gaben die fol-
Resultate:

Lufttemperatur	15°
Dampftemperatur	215°
Gewichtsüberschuss des Ballons	0,178 Grm.
Inhalt	186 Cb. C.
Barometerstand	0,765 M.
Luftrückstand	0.

n erhält hiernach für das Litre Dampf das Gewicht 3,919
d für die Dichte 3,018
e Rechnung liefert die Zahl 3,032,

wenn man voraussetzt, dass das Molecül 4 Volumen Dampf enthält.

Brom und Chlor wirken sehr energisch auf die Schwefelverbindungen des Methyls und Aethyls ein. Mit Brom erhält man vollkommen krystallisirbare Verbindungen, auf welche ich im Zusammenhang der Arbeit, die mich beschäftigt, zurückkommen werde.

Die Existenz des Bi- und Trisulphürs des Methyls und Aethyls ist der Theorie eines Methylens und ölbildenden Gases sehr wenig günstig. Es ist nicht leicht, die Zusammensetzung dieser Substanzen darnach auszudrücken. Leichter giebt man sich nach der Vorstellung eines Methyls und Aethyls davon Rechenschaft. Hierbei treten diese Verbindungen den Schwefelalkalien und den Bisulphüren derselben an die Seite. Ich ziehe es vor, wenn mehrere Theorien über die Constitution von Körpern gegeben sind, die Analogien, welche ermittelte Thatsachen nach der einen oder andern zeigen, aneinander zu reihen, statt voreilige Beweise für eine Molecülärconstitution zu geben.

Literatur.

Lehrbuch der reinen Krystallographie von Dr. G. A. Kenngott, Privatdocenten zu Breslau. Mit 4 Bogen lithographirter Krystallnetze. Breslau, Verlag von E. Trewendt. 1846.

Pharmakologische Würdigung der Borsäure, des Borax und aller borsauren Verbindungen in ihrer Einwirkung auf den gesunden und kranken thierischen Organismus. Ein Beitrag zur organischen Chemie und Heilmittellehre von Ludwig Biswanger, Dr. d. Med. und Assistent im Krankenhause zu Augsburg. (Eine von der K. med. Facultät zu München im Jahre 1845 mit dem ersten Preise gekrönte Schrift.) München, J. Palm's Hofbuchhandlung. 1847.

LIV.

Jeber die Doppelsalze des chromsauren Kali's mit ler chromsauren Talkerde und Kalkerde und über las Verhalten der arsenigen Säure und des Stickstoffoxydes zu dem chromsauren Kali.

Von

Dr. *E. Schweitzer.*

Die Chromsäure geht nur sehr schwierig Doppelsalze ein, reil sie mit den meisten Basen unlösliche Verbindungen bildet. o konnte ich durch Behandlung von doppelt-chromsaurem Kali it verschiedenen Basen blos die Doppelsalze der Talkerde und es Kalkes darstellen, welche mir indessen einige nicht uninteressante Verhältnisse zur Untersuchung darboten.

Chromsaure Kali-Talkerde.

Kaum hatte ich die Untersuchung über diese Verbindung gehlossen, als mir die Entdeckung derselben durch Anthon*) ekannt wurde. Wenn auch seine Angaben grösstentheils richg sind, so hat er hingegen gerade das interessanteste Verhalten es Salzes völlig übersehen. Ich werde daher meine Untersuungen über diesen Gegenstand vollständig mittheilen.

Eine nicht zu concentrirte Lösung von doppelt-chromsaurem ali wird nach und nach mit *Magnesia alba* versetzt. Im Annge entwickelt sich Kohlensäure; die Zersetzung wird durch elinde Wärme unterstützt. Nach einiger Zeit hört bei neuem usatze von Magnesia die Entwickelung von Kohlensäure auf, bgleich noch Talkerde aufgenommen wird, also diejenige, welhe als Hydrat in der *Magnesia alba* enthalten ist. Zuletzt hat an eine hellgelbe Flüssigkeit, die von dem unlöslichen Rückstand bfiltrirt wird, der nur aus kohlensaurer Magnesia besteht.

Die Lösung wird auf dem Wasserbade abgedampft. Wenn ie Flüssigkeit die gehörige Concentration erlangt hat, so scheidet ch das Salz fortwährend in Krystallkrusten an den Wandungen

*) Buchn. Rep. Z. R. XXXIV. 248.

des Gefässes ab. Das ausgeschiedene Salz wird in der h
chenden Menge von Wasser aufgelöst, wobei gewöhnlic
kleiner Rückstand von kohlensaurer Talkerde bleibt, un
concentrirte Lösung bei gelinder Wärme langsam verdu
Es scheidet sich dabei das Salz in schönen Krystalldrusen
die um so ausgebildetere Krystalle enthalten, je langsame
Verdunstung geschah. Wird dabei eine etwas höhere Ten
tur angewandt, so sondern sich jedesmal gelbe Flocken au
ohne Zweifel ein Zersetzungsproduct des Doppelsalzes sin
aus basisch-chromsaurer Talkerde bestehen.

Analyse. 1) 1,000 Grm. von dem getrockneten reinen
verloren beim Erhitzen (welches nicht bis zum Glühen gehen
0,102 Wasser = 10,2 Procent.

2) 1,000 Grm. von einer andern Bereitung verloren
Erhitzen 0,090 Wasser = 9,00 Procent.

3) 1,000 Grm. von einer dritten Bereitung gaben be
hitzen 0,094 Wasser = 9,40 Proc.

4) 1,000 Grm. Salz von der letzten Bereitung wur
dem dreifachen Gewichte von trocknem kohlensaurem Natr
sammengeschmolzen. Die geschmolzene Masse hinterlies
der Behandlung mit Wasser die kohlensaure Talkerde, v
auf einem Filter gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und g
wurde. Man erhielt 0,100 Talkerde = 10,00 Proc.

Die von der kohlensauren Talkerde abfiltrirte Flüs
wurde mit Salzsäure übersättigt und dann mit etwas Wei
versetzt und erhitzt, um die Chromsäure zu Chromoxyd
duciren. Das Chromoxyd wurde durch Ammoniak gefäl
auf bekannte Weise bestimmt. Man erhielt 0,423 Chromo
54,92 Proc.

Dieser Analyse zufolge besteht die Verbindung aus:

Chromsäure	54,92
Talkerde	10,00
Wasser	9,40
Kali	25,68
	100,00.

Diese Resultate entsprechen genau der Formel:

$$KO, Cr O_3 + Mg O, Cr O_3 + 2 Aq, \text{ denn:}$$

1 At. Kali	47,20	24,80
1 At. Talkerde	20,70	10,88
2 At. Chromsäure	104,40	54,86
2 At. Wasser	18,00	9,46
	190,30	100,00.

Die chromsaure Kali-Talkerde besitzt eine sehr schöne gelbe Farbe und krystallisirt in Combinationen des 2- und 1-gliedrigen Systems, welche mit den Hauptformen des Gipses grösstentheils übereinkommen. Siehe Rose's Krystallographie, Fig. 99 und 100. Die Flächen b sind gewöhnlich stark vorherrschend, eben so die Flächen O über die Flächen O', welche jedoch nur selten wie in Fig. 100 ganz verschwinden.

Es ist sehr schwierig, Krystalle von einiger Grösse zu erhalten; das Salz scheidet sich selbst bei langsamer Verdunstung gewöhnlich in Drusen kleiner Krystalle ab, die sich fest an die Wände des Gefässes ansetzen. — Die Verbindung ist in heissem Wasser nicht viel löslicher als in kaltem: 100 Th. Wasser lösen bei 20° 28,2 Th., bei 60° 34,3 Theile davon auf.

Chromoxyd-Talkerde.

Die chromsaure Kali-Talkerde zeigt beim Erhitzen ein eigenthümliches Verhalten, welches der Beobachtung Anthon's völlig entgangen ist.

Im Anfange färbt es sich, wie Anthon angegeben, orangefarben und schmilzt bei beginnender Glühhitze zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Setzt man das Glühen aber nur kurze Zeit fort, so findet plötzlich eine rasche Zersetzung statt, es entwickelt sich unter heftigem Aufbrausen Sauerstoffgas und wenn die Entwickelung aufhört, so erhält man nach dem Erkalten eine dunkelbraune Masse.

Der braune Rückstand wurde mit Wasser behandelt, welches einfach-chromsaures Kali auflöste, während die braune Verbindung zurückblieb. Dieselbe wurde alsdann, nachdem sie mit reinem Wasser gehörig ausgewaschen worden war, mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure längere Zeit erwärmt. Diese färbte sich hierbei nicht im geringsten. Die braune Farbe der Verbindung wurde jedoch intensiver. Es fand sich, dass die Schwefelsäure eine bedeutende Menge von Talkerde aufgelöst hatte. Diese

Operation wurde einige Mal mit frischen Quantitäten von Schwefelsäure wiederholt, wobei immer noch kleine Mengen von Talkerde ausgezogen wurden. Hierauf wurde das braune Pulver auf ein Filter gebracht, gut ausgesüsst und getrocknet. Die qualitative Analyse zeigte, dass die Verbindung nur aus Talkerde und Chromoxyd bestand.

1,000 Grm. derselben wurde mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Salpeter geglüht und die erkaltete gelbe Masse mit Wasser behandelt, wobei die kohlensaure Talkerde zurückblieb, aus der dann die reine Talkerde bestimmt wurde. Man erhielt bei einem Versuche 21,50, bei einem andern 22,00 Proc. Talkerde.

Die Verbindung entspricht hiernach der Formel $Mg\,O, Cr_2\,O_3$, denn:

			Gefunden.
1 At. Talkerde	20,70	20,48	21,50
1 At. Chromoxyd	80,40	79,52	78,50
	101,10	100,00	100,00.

Die Zersetzung der chromsauren Kali-Talkerde in der Hitze kann also durch folgendes Schema dargestellt werden:

4 At. Chromsäure	=	Cr_4	O_{12}		
2 At. Kali	=		O_2	K_2	
2 At. Talkerde	=		O_2		Mg_2
		Cr_4	O_{16}	K_2	Mg_2

geben:

2 At. einfach-chromsaures Kali	=	Cr_2	O_8	K_2	
1 At. Chromoxyd-Talkerde	=	Cr_2	O_4		Mg
1 At. Talkerde	=		O		Mg
3 At. Sauerstoffgas	=		O_3		
		Cr_4	O_{16}	K_2	Mg_2.

Hiernach müssen bei der Zersetzung von 100 Th. der Verbindung 6,57 Proc. Sauerstoffgas entwickelt werden; ein Versuch gab 5,5 Proc. Sauerstoff. Dass der von dem einfach-chromsauren Kali durch Auswachen getrennte Rückstand ein Gemenge von Chromoxyd-Talkerde mit Talkerde ist, geht daraus hervor,

lass selbst sehr verdünnte Säuren demselben Talkerde entziehen, nach mehrmaliger Behandlung mit concentrirten Säuren hingegen die reine Verbindung $Cr_2\ O_3 + Mg\ O$ unveränderlich zurückbleibt. Es ist jedoch schwierig, die letzten Antheile von freier Talkerde zu entfernen.

Die Chromoxyd-Talkerde besitzt eine schöne braune Farbe, ist in starker Glühhitze unveränderlich und in Alkalien sowohl als Säuren unlöslich. Nur beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung sehr langsam mit grüner Farbe auf.

Eine ähnliche Zersetzung hat Wöhler schon beim Erhitzen einer Verbindung von chromsaurem Kali mit chromsaurem Zinkoxyd beobachtet und dabei ein Chromoxyd-Zinkoxyd erhalten.

Chromsaure Kali-Kalkerde.

Das doppelt-chromsaure Kali zersetzt den kohlensauren Kalk nur langsam unter Mitwirkung von Wärme, während dasselbe Kalkhydrat schon in der Kälte in bedeutender Menge aufnimmt.

In der schön gelb gefärbten Lösung ist das Doppelsalz von chromsaurem Kali mit chromsaurem Kalk $KO,\ Cr\ O_3 + Ca\ O,\ Cr\ O_3$ enthalten, dessen Darstellung aber mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, weil es sich beim Abdampfen der Lösung selbst in sehr gelinder Wärme zersetzt. Es scheidet sich dabei fortwährend eine krystallinische Masse aus, die sich fest an die Wandungen des Gefässes anlegt. Dieselbe ist in Wasser ziemlich schwierig auflöslich und enthält auf ein At. chromsaures Kali mehrere Atome chromsauren Kalk.

Das Doppelsalz $Ca\ O,\ Cr\ O_3 + KO,\ Cr\ O_3$ konnte ich nur auf folgende Weise rein und in einiger Quantität erhalten.

Eine nicht sehr concentrirte Lösung von doppelt-chromsaurem Kali wurde so lange mit gelöschtem Kalke in kleinen Portionen versetzt, bis sich nichts mehr davon auflöste und die rothgelbe Farbe der Lösung sich in Citronengelb umgewandelt hatte. In die filtrirte Lösung leitete man etwas Kohlensäuregas, um den aufgelösten freien Kalk abzuscheiden. Hierauf wurde dieselbe bei sehr mässiger Wärme (30—40°) auf dem Wasserbade abgedampft und nach gehöriger Concentration zur Krystallisation an einen warmen Ort gestellt. Es bildeten sich ziemlich grosse spiessige Krystalle mit der oben erwähnten krystallinischen Kruste. Es war nicht möglich, durch Umkrystallisiren die Krystalle frei von

der letztern Verbindung zu erhalten, da diese sich bei jeder Temperatur, wenn auch in geringer Quantität, immer wieder bildet. Es blieb daher nichts Anderes übrig, als die spiessigen Krystalle vermittelst einer Pincette auszulesen und mechanisch von der krystallinischen Masse zu trennen.

Analyse der reinen Verbindung. 1,000 Grm. des trockenen Salzes wurde im Platintiegel bis zur beginnenden Glühhitze erhitzt und verlor dabei 0,095 Grm. = 9,50 Proc. Wasser. Die entwässerte Verbindung wurde hierauf mit dem dreifachen Gewichte kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, welches den kohlensauren Kalk zurückliess, und aus der Lösung die Chromsäure als Chromoxyd abgeschieden.

Man erhielt 0,248 kohlensauren Kalk = 13,89 Kalk
und 0,405 Chromoxyd = 52,59 Chromsäure.

Das Doppelsalz besteht nach dieser Analyse in 100 Theilen aus:

Chromsäure	52,59
Kalk	13,89
Wasser	9,50
Kali	24,02
	100,00,

was der Formel KO, Cr O_3 + Ca O, Cr O_3 + 2 Aq genau entspricht, denn:

			Gefunden.
2 At. Chromsäure	104,4	52,84	52,59
1 At. Kalk	28,0	14,17	13,89
1 At. Kali	47,2	23,88	24,02
1 At. Wasser	18,0	9,11	9,50
	197,6	100,00	100,00.

Die chromsaure Kali-Kalkerde erhält man immer in seidenglänzenden spiessigen Krystallen von schöner citrongelber Farbe. Die Verbindung ist leicht in Wasser löslich, hingegen unlöslich in Weingeist. Die Lösung zersetzt sich in der Wärme, wie angegeben, sehr leicht. Beim Erhitzen verliert das Salz zuerst *das Krystall*wasser, es färbt sich rothgelb und bei anfangender

Glühhitze schmilzt es zu einer rothen Flüssigkeit. Dieselbe verändert sich selbst bei starkem und anhaltendem Glühen nicht im geringsten, es entwickelt sich keine Spur von Sauerstoffgas; beim Erkalten gesteht sie wieder zu einer hellgelben krystallinischen Masse.

Durch dieses Verhalten unterscheidet sich die Verbindung wesentlich von der chromsauren Kali-Talkerde, mit welcher sie in der Zusammensetzung sonst vollständig überein kommt. Es spricht sich hierdurch wieder deutlich die Eigenthümlichkeit der Magnesiagruppe aus. — Um die Zersetzung auszumitteln, welche die chromsaure Kali-Kalkerde in der Lösung durch die Wärme erleidet, wurden folgende Versuche angestellt.

1. Die durch Abdampfen der durch Kalk gesättigten Lösung von doppelt-chromsaurem Kali erhaltene krystallinische Kruste wurde zerrieben, mit Wasser ausgewaschen, dann in mehr Wasser gelöst und die filtrirte Lösung bis zu drei Viertel abgedampft. Die krystallinische Masse, die sich hierbei wieder ausschied, wurde abermals umkrystallisirt, dann getrocknet und analysirt.

2,000 Grm. der Verbindung lieferten 0,088 Wasser, 0,942 kohlensauren Kalk und 0,900 Chromoxyd, was folgender procentischer Zusammensetzung entspricht:

Kalk	26,35
Chromsäure	58,50
Wasser	4,40
Kali	10,75
	100,00.

Die durch Erhitzen einer Lösung von reiner chromsaurer Kali-Kalkerde erhaltene schwerlösliche krystallinische Verbindung hatte dieselbe Zusammensetzung. Die Analyse gab in 100 Theilen:

Kalk	26,52
Chromsäure	59,80
Wasser	4,21
Kali	9,47
	100,00.

Diese Resultate entsprechen der Formel: $4\,(Ca\,O,\ Cr\,O_3) + KO,\ Cr\,O_3 + 2\,Aq.$

			Gefunden.
5 At. Chromsäure	260	59,46	59,80
4 At. Kalk	112	25,62	26,52
1 At. Kali	47,2	10,80	9,47
2 At. Wasser	18,0	4,12	4,21
	437,2	100,00	100,00.

Ich konnte diese Verbindung nie deutlich krystallisirt erhalten, sondern immer nur als eine krystallinische, zusammenhängende Masse mit kleinen, starkglänzenden Krystallflächen. Sie ist in Wasser ziemlich schwierig löslich und zwar scheint sie in heissem Wasser nicht löslicher zu sein als in kaltem, da sie sich beim Abdampfen einer concentrirten Lösung auf ähnliche Weise abscheidet wie das Kochsalz.

II. Es wurde eine Lösung von chromsaurem Kali mit Kalkhydrat gesättigt und die von dem überschüssig zugesetzten Kalk abfiltrirte Flüssigkeit bis zu einem geringen Volumen abgedampft.

Die von dem krystallinischen Absatze getrennte Mutterlauge gab beim Verdunsten schöne Krystalle von bräunlich-gelber Farbe. Dieselben enthielten kein Krystallwasser und waren zufolge einer Analyse nichts Anderes als *einfach-chromsaures Kali.* In 100 Theilen wurden gefunden 51,99 Chromsäure, während die Rechnung 52,42 Chromsäure erfordert.

Diese Krystalle weichen in ihrer Form einigermaassen von den beobachteten Formen dieses Salzes ab. Sie sind Combinationen des rhombischen Octaëders mit dem verticalen Prisma, dessen Flächen vorherrschend, und den Flächen eines Querprisma's, das einem spitzern Octaëder entspricht. Die säulenförmigen Krystalle bilden Zwillinge und Drillinge, in welchen sich die Individuen unter einem Winkel von etwa 75° durchkreuzen, auf ähnliche Weise wie beim Staurolith, nur dass blos die eine Hälfte der Individuen ausgebildet ist. Die zunächst liegenden Endkanten zweier Octaëder, welche in der zweiten Axenebene liegen, bilden eine gerade Linie und fallen sogar bei mehreren Zwillingen, indem der einspringende Winkel verschwindet, zusammen.

Auffallend ist die bräunliche Farbe dieser Krystalle, während doch das einfach-chromsaure Kali gewöhnlich in citrongelben Krystallen erhalten wird. Nach dem Erhitzen werden sie jedoch *ebenfalls* citrongelb, ohne dass sie ihre Durchsichtigkeit dabei

erlieren. Im Uebrigen zeigen sie vollkommen das Verhalten es gewöhnlichen chromsauren Kali's: in der Hitze besitzen sie ine morgenrothe Farbe, die beim Erkalten wieder verschwindet; or dem Schmelzen verknistern sie heftig. — Der durch das Abampfen der ursprünglichen Lösung erhaltene krystallinische Abatz wurde wieder in Wasser gelöst und die Lösung abermals bei elinder Hitze abgedampft.

Die von der Krystallkruste getrennte Mutterlauge hinterliess eim Verdunsten an der Luft ein Gemenge von *citrongelben*, *spiessigen* Krystallen und von *seidenglänzenden*, *braungelben* rhombichen Tafeln. Die erstern sind das oben beschriebene Doppelalz KO, Cr O_3 + Ca O, Cr O_3 + 2 Aq, die letztern (die in zu eringer Menge rein erhalten wurden, um eine Analyse damit astellen zu können) die von Vauquelin entdeckte Verbindung on Chromsäure und Kalk, welche nach Moser ein *saures Salz* ist.

Die Krystallkruste wurde mit wenig Wasser behandelt und ie concentrirte Lösung an der Luft verdunstet. Die dabei erlltenen, *pomeranzengelben*, krystallinischen Körner wurden och zweimal umkrystallisirt und dann analysirt.

) 1,000 Grm. der Verbindung gaben 0,050 Wasser = 5,00 Proc.
„ „ „ 0,470 kohlensauren Kalk = 26,30 Kalk.

) „ „ „ 0,050 Wasser = 5,00 Proc.
„ „ „ 0,473 kohlensauren Kalk = 26,59 Kalk.
„ „ „ 0,427 Chromoxyd = 55,51 Chromsäure.

Die Verbindung enthält also nach der letzten Analyse in 100 heilen:

Chromsäure	55,51
Kalk	26,59
Kali	12,90
Wasser	5,00
	100,00.

Berechnet man diess auf Atome, so erhält man die empirihe Formel:

$$8\,Cr\,O_3 + 7\,Ca\,O + 2\,KO + 4\,Aq,$$ denn:

			Gef.
8 At. Chromsäure	416	56,03	55,51
7 At. Kalk	196	26,40	26,59
2 At. Kali	94,4	12,71	12,90
4 At. Wasser	36	4,86	5,00
	742,4	100,00	100,00.

Es ist hiernach 1 At. Chromsäure zu wenig vorhanden, um mit der ganzen Menge von Basis neutrale Salze zu bilden. Es versteht sich aber von selbst, dass nur basisch-chromsaurer Kalk in der Verbindung sein kann. Wenn man nun zu $8\,Cr\,O_3 + 7\,Ca\,O + 2\,KO + 4\,Aq$ noch 2 At. $Cr\,O_3$ und 1 At. $Ca\,O$ rechnet, so erhält man 2 Atome der beschriebenen Verbindung: $4\,(Ca\,O,\ Cr\,O_3) + KO,\ Cr\,O_3 + 2\,Aq$. Es entsteht mithin die erstere Verbindung aus 2 Atomen der letztern, indem 4 At. neutraler chromsaurer Kalk in 1 At. doppelt-chromsauren Kalk und 1 At. $\frac{3}{2}$-chromsauren Kalk zerfallen. Die Bildung von saurem chromsaurem Kalk wurde wirklich oben nachgewiesen. — Die Zersetzungen des chromsauren Kali-Kalkes in der Wärme können also durch folgendes Schema ausgedrückt werden:

4 At. dieser Verbindung $= 4\,Ca\,O, 4\,Cr\,O_3 + 4\,KO, 4\,Cr\,O_3 + 8\,HO$

zerfallen in:

3 At. einfach-chromsaures Kali $= 3\,KO, 3\,Cr\,O_3$

1 At. des zweiten Doppelsalzes $= 4\,Ca\,O,\ 4\,Cr\,O_3 + KO,\ Cr\,O_3 + 2\,Aq$

6 At. Wasser $= + 6\,Aq$

$4\,Ca\,O,\ 4\,Cr\,O_3 + 4\,KO, 4\,Cr\,O_3 + 8\,Aq$

2 At. d. 2. Doppelsalzes $= 8\,Ca\,O,\ 8\,Cr\,O_3 + 2\,KO,\ 2\,Cr\,O_3 + 4\,Aq$

zerfallen ferner in:

1 At. dopp.-chromsauren Kalk $= Ca\,O, 2\,Cr\,O_3$

1 At. d. 3. Doppelsalzes $= \begin{cases} 4\,Ca\,O, 4\,Cr\,O_3 + KO,\ Cr\,O_3 + 2\,Aq \\ 3\,Ca\,O, 2\,Cr\,O_3 + KO,\ Cr\,O_3 + 2\,Aq \end{cases}$

$8\,Ca\,O, 8\,Cr\,O_3 + 2\,KO, 2\,Cr\,O_3 + 4\,Aq$

Es ist nicht wahrscheinlich, dass die letzte Verbindung wirk-

:h nach der nebenstehenden Formel zusammengesetzt ist. ieselbe drückt aber am besten ihre Bildungsweise aus.

Das Doppelsalz 3 Ca O, 2 Cr O_3 + KO, Cr O_3 + 2 Aq ist ıch vielleicht in den pomeranzengelben, krystallinischen Körern mit dem andern Doppelsalze blos innig gemengt.

Verhalten der arsenigen Säure zum chromsauren Kali.

Bringt man zu einer Lösung von einfach-chromsaurem Kali ine Lösung von arseniger Säure, so färbt sich die Flüssigkeit chnell sehr schön grün und gesteht in einigen Minuten vollkomıen zu einer *zitternden Gallerte* von grasgrüner Farbe.

Um die eingeschlossene Flüssigkeit zu entfernen, wurde die allerte in einem Tuche gepresst und der Rückstand so lange mit Vasser ausgewaschen, bis dasselbe nichts mehr löste. Hierauf urde die Masse auf dem Wasserbade eingetrocknet, wobei sie ehr stark zusammenschrumpfte und rissig wurde.

Die Verbindung ist in diesem Zustande sehr spröde, glänzend, esitzt eine dunkelgrüne Farbe und giebt ein ziemlich schönes rünes Pulver. Sie besteht aus Arseniksäure, Chromoxyd, Kali nd Wasser. — Beim Erhitzen verlor 1,000 Grm. 0,265 Wasser = 20,5 Proc.

Nachdem die Substanz jedoch im *gepulverten* Zustande auf dem Vasserbade erhitzt worden war, hatte sie über die Hälfte dieser uantität Wasser verloren; der rückbleibende Wassergehalt blieb lsdann constant. Die eingetrocknete spröde Masse enthält also ine bedeutende Menge von Wasser blos mechanisch eingechlossen.

1,000 Grm. der gepulverten, auf dem Wasserbade getrockneen Verbindung gab beim Erhitzen 0,125 Wasser = 12,5 Proc. Selbst nach längerer Behandlung auf dem Wasserbade wurde daselbe Resultat erhalten. Während dem sich die trockene Verbindung in der Wärme in Salzsäure leicht löst, ist die durch Erhitzen entwässerte Verbindung vollständig darin unauflöslich. Ganz gleich verhält sie sich zu Salpetersäure und Schwefelsäure.

1,000 Grm. der trockenen Substanz wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und in die saure Lösung Schwefelwasserstoff geleitet und aus dem erhaltenen Schwefelarsenik auf die gewöhnliche Weise die Arseniksäure bestimmt. Man erhielt 0,396 Arseniksäure = 39,60 Proc. Aus der von dem Schwefelarsenik ge-

trennten und von dem überschüssigen Schwefelwasserstoff befreiten Flüssigkeit wurde das Chromoxyd durch Ammoniak präcipitirt. Es wurden 0,282 Chromoxyd = 28,20 Proc. erhalten.

Nach dieser Analyse enthält die Verbindung daher in 100 Theilen:

Arseniksäure	39,60
Chromoxyd	28,20
Wasser	12,50
Kali	19,70
	100,00.

Dieses entspricht der empirischen Formel $3\ As\ O_5 + 4\ KO + 3\ Cr_2\ O_3 + 10\ Aq$, denn:

3 At. Arseniksäure	345,9	40,00	39,60
3 At. Chromoxyd	240,0	27,76	28,20
4 At. Kali	188,8	21,83	19,70
10 At. Wasser	90,0	10,41	12,50
	864,7	100,00	100,00.

Die Verbindung kann am besten durch folgende rationelle Formel ausgedrückt werden:

$$3\ (KO,\ As,\ O_5) + KO,\ 3\ Cr_2\ O_3 + 10\ Aq.$$

Das Chromoxyd-Kali bedingt ohne Zweifel den gallertartigen Zustand der frisch gefällten Verbindung, denn aus einer Lösung von Chromoxyd in Kali scheidet sich, wenn letzteres nicht in zu grossem Ueberschuss vorhanden ist, das Chromoxyd-Kali ebenfalls als eine grüne Gallerte aus. (Gmelin's Handbuch, Bd. II, S. 579.)

Die Einwirkung der arsenigen Säure auf das einfach-chromsaure Kali besteht also darin, dass sich durch Reduction der Chromsäure Arseniksäure und Chromoxyd bilden. Die Arseniksäure verbindet sich mit dem Kali; da aber bei der Bildung von 3 At. Arseniksäure immer 4 At. Kali frei werden, so lässt sich die gleichzeitige Entstehung von Chromoxyd-Kali begreifen. Das letztere vereinigt sich dann mit dem arseniksauren Kali und bringt den gallertartigen Niederschlag hervor.

Wird in eine Lösung von doppelt-chromsaurem Kali eine Lö-

sung von arseniger Säure gebracht, so entsteht sehr bald ein schmuzig gelblich-grüner Niederschlag, der im getrockneten Zustande ein hellgrünes Pulver darstellt. Ich habe diese Verbindung nicht näher untersucht. Da aber in der Flüssigkeit nur einfach-chromsaures Kali zurückbleibt, so ist sie wahrscheinlich *neutrales arseniksaures Chromoxyd* = 2 Cr O_3, 3 As O_5, 4 (KO, 2 Cr O_3) + 3 (As O_3) = 4 (KO, Cr O_3) + 2 Cr_2 O_3, 3 As O_5.

Bringt man hingegen umgekehrt zu einer Lösung von arseniger Säure in verhältnissmässig geringer Menge eine Lösung von doppelt-chromsaurem Kali, so färbt sich die Flüssigkeit schön grün, ohne dass ein Niederschlag erfolgt. Hierbei wird natürlich wie bei der Einwirkung der arsenigen Säure auf das einfach-chromsaure Kali auch die ganze Menge der Chromsäure zu Chromoxyd reducirt, ohne dass gerade die gleiche Verbindung wie im letztern Falle gebildet wird. — Bei Zusatz von Essigsäure zu der grünen Lösung entsteht ein sehr voluminöser grüner Niederschlag.

Verhalten des Stickoxydgases zu chromsaurem Kali.

Stickoxydgas wird von einer Lösung von doppelt-chromsaurem Kali in ziemlich bedeutender Menge absorbirt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkel, und nach einiger Zeit, besonders in der Wärme, entsteht ein brauner Niederschlag.

Derselbe wurde durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und zeigte im trocknen Zustande alle Eigenschaften des sogenannten braunen Chromoxyds, welches Maus als chromsaures Chromoxyd = Cr_2 O_3 + Cr O_3 ansieht, von welchem es aber Krüger in neuerer Zeit wahrscheinlich gemacht hat, dass es ein Superoxyd = Cr O_2 ist. Beim Erhitzen verwandelt sich der Körper unter Entwickelung von Sauerstoffgas und unter Feuererscheinung in das grüne Oxyd. Die Flüssigkeit enthielt ziemlich viel *Salpeter* neben einfach-chromsaurem Kali.

Das Stickoxyd wird also auf Kosten eines Theils der Chromsäure zu Salpetersäure oxydirt, die sich mit Kali zu Salpeter vereinigt, während Chromsuperoxyd abgeschieden wird:

$$4(KO,\ 2\,Cr\,O_3) + 2\,(N\,O_2) = 2\,(KO,\ N\,O_5) + 2\,(KO,\ Cr\,O_3) + 6\,(Cr\,O_2).$$

LV.
Versuche über die Nahrung der Pflanzen.
(Fortsetzung *).)

Vom
Fürsten zu *Salm-Horstmar*.

I.

Die Analyse der Asche einer Haferpflanze, welche ohn
mus in geglühtem Sand, geglühtem Mergel, geglühter ausge
ter Buchenasche mit salpetersaurem Ammoniak und destill
Wasser gezogen wurde, wie solches in dies. Journ. Bd. XXX
S. 431 näher beschrieben ist, theilt der Verfasser hier nach
lich mit.

Die reifen Körner dieser Haferpflanze, von allen Frucl
len bis auf die nicht zu trennende Kleienhaut befreit, wurde
kohlt und gaben 35 Procent Kohle.

Diese Kohle, in einem Strom von Sauerstoffgas verbrann
einer Unterlage von Silber, gab 2,3 Proc. Asche, deren An
folgendes Resultat lieferte:

20,40	Kali,
14,30	Talkerde,
3,50	Kalkerde,
1,90	Natron (genau geprüft),
12,54	Kieselsäure,
42,54	Phosphorsäure,
1,70	Schwefelsäure,
0,00	Chlor (sehr schwache Spuren),
3,12	Manganoxydul, Eisenoxyd und Verlust
100,00.	

Zur Bestimmung des Chlors wurde eine besondere Po
dieser Kohle mit kohlensaurem Natron gemengt und zu A
verbrannt.

---

*) Vergl. d. Journ. Bd. XXXVIII, S. 431.

Die Phosphorsäure wurde auf folgende Weise bestimmt. Es wurden so viele Gewichtstheile Eisendraht, als die Asche, nach Abzug der Kieselerde, wog, in Salpetersäure und Salzsäure gelöst, damit die von Kieselsäure befreite Auflösung der Asche in verdünnter Salzsäure versetzt, mit Ammoniak nahe zu abgestumpft, dann mit essigsaurem Ammoniak reichlich versetzt und gekocht, bis die Flüssigkeit farblos erschien, der dadurch erhaltene Niederschlag geglüht, von dessen Gewicht das zuvor ausgemittelte Gewicht des Eisenoxydes abgezogen, welches der angewandte Eisendraht durch Fällung einer Lösung desselben in Salpetersalzsäure durch Ammoniak gab, und der Gewichtsunterschied als die in der Asche befindliche Menge der Phosphorsäure angenommen. Zur Controle wurde der geglühte Niederschlag in Salzsäure gelöst, gehörig verdünnt, reichlich mit Weinsäure versetzt, Ammoniak zugesetzt, bis der dadurch entstehende Niederschlag wieder aufgelöst war, dann schwefelsaure Talkerde hinzugefügt und mit Ammoniak die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde gefällt *). Dieser Niederschlag wurde mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, geglüht und aus dessen Gewicht die Phosphorsäure berechnet. Dieses Resultat stimmte sehr nahe mit dem aus dem Gewichtsunterschied oben erhaltenen Gewicht der Phosphorsäure.

Da der Kieselgehalt auffallend gering erschien im Vergleich mit den bekannten Analysen vom Hafer, nach welchen dessen Kieselgehalt bis zu 53 Procent steigt; so wurden Körner von auf gewöhnliche Weise auf dem Acker gezogenem Hafer auf gleiche Weise wie der oben analysirte Hafer geschält und der Kieselgehalt seiner Asche bestimmt, — aber kaum 2 Procent Kiesel darin gefunden, wahrscheinlich weil der Hafer der bekannten Analysen wohl nicht geschält wurde. Hiernach erscheint der oben in der Analyse gefundene Kieselgehalt von 12 Procent sehr hoch. Der Grund davon scheint einfach darin zu liegen, weil der Wasserauszug des geglühten Mergels, worin der Hafer wuchs, viel Kieselerde enthielt.

Ferner wurde das Stroh der Haferpflanze, welche den Hafer obiger Analyse trug, verkohlt und in Asche verwandelt, aber

*) Nach Fresenius.

nicht in Sauerstoffgas, sondern in einem Strome von atmosphärischer Luft verbrannt. Es wurden erhalten:

23 Procent Kohle und
6,8 Procent Asche.

Diese Asche analysirt, gab folgendes Resultat:

43,90	Kali,
4,00	Natron,
4,84	Kalkerde,
3,44	Talkerde,
1,47	Manganoxydul und etwas Eisenoxyd,
22,14	Kieselsäure,
4,50	Schwefelsäure,
6,80	Chlor,
0,51	Phosphorsäure,
8,40	Kohlensäure und Verlust
100,00.	

Noch muss bemerkt werden, dass gleichzeitig 3 solcher Haferpflanzen unter gleichen Umständen wie die hier analysirte mit gleicher üppiger Vegetation gezogen wurden, deren Standort ein sonniges Zimmer war. Die grünen Theile der Pflanzen erhielten keinen Tropfen Wasser.

Eine andere Haferpflanze wurde unter gleichen Umständen, aber ohne salpetersaures Ammoniak, erzogen, welche aber eine höchst kümmerliche Vegetation zeigte.

II.

Da es so schwer ist, sich ein chemisch reines passendes Medium darzustellen zu Versuchen über die den Pflanzen nothwendigen anorganischen Bestandtheile, so stellte sich der Verfasser die Frage: ob es nicht möglich ist, eine nicht zu den Wasserpflanzen gehörende wichtige Pflanze ohne Erde in Wasser zu ziehen, welches die Aschenbestandtheile der Pflanze aufgelöst enthält? In dieser Absicht wurde folgender Versuch angestellt.

In einen Glascylinder von 6 Zoll Höhe und 1¼ Zoll Durch-

ıesser wurden 43 Grammen destillirtes Wasser gegeben und darin ıfgelöst:

0,008 Grm. *Sal microcosmicum*,
0,009 „ salzsaures Natron,
0,013 „ salpetersaurer Kalk,
0,008 „ schwefelsaures Kali,
0,007 „ gereinigte Pottasche,
0,070 „ einer gesättigten Lösung von Kieselfeuchtigkeit (kieselsaures Kali).

Diese etwas zu stark alkalische Flüssigkeit wurde vorsichtig ıit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis nur noch ein schwacher tich von alkalischer Reaction auf schwach geröthetem Lakmusapier zu sehen war.

In diese Flüssigkeit tauchte den 10. Februar die Wurzel eines ekeimten Roggenkorns bis an den Wurzelknoten, während das ıorn ein kleiner Glastrichter trug, der auf dem Glascylinder ahte.

Die oberste Schicht der Flüssigkeit war nicht gegen das Taeslicht geschützt. Der Standort war an einem Fenster, welches ıe Mittagsonne hatte. Ein Glaskasten schützte die Vorrichtung egen Staub.

Das Korn trieb kräftige Blätter und Wurzeln, das verdunstende Vasser wurde täglich durch destillirtes ersetzt.

Am 25. Februar wurde kohlensaures Gas in die Flüssigkeit eleitet, welches sich aus einer kleinen Flasche mit sehr verdünnter chwefelsäure und Stückchen von dichtem Kalkstein sehr langım entwickelte. Diese Kohlensäurequelle genoss die Pflanze ıs zu dem 16. April mit kurzen Unterbrechungen.

Den 15. März wurde 1 Gramm gesättigter Auflösung von chwefelsaurem Kalk in Wasser,

den 23. März 0,12 Grm. salpetersaures Ammoniak,
0,2 „ schwach geglühtes Kalkmergel-Pulver,
0,1 „ pulverisirte weissgebrannte Knochen,
0,03 „ eines in Wasser sehr schwer auflöslichen kieselsauren Kali's (welches man als schwer auflösli-

chen Rückstand erhält, wenn pulverisirtes Wasserglas aus Hafe strohasche mit kaltem Wasser ausgelaugt wird) zugesetzt.

Den 1. April wurde 0,01 Gramm *Sal microcosmicum* z gesetzt.

Am 3. April war die Vegetation auffallend üppig, aber n Blätter, keine Halme.

Am 10. April wurde 0,01 Gramm schwefelsaure Talker und etwas Kieselgallerte zugesetzt, und am 16. April die kün liche kohlensaure Gasquelle aus der Flüssigkeit entfernt.

Am 1. Mai wurden hinzugefügt:

0,034	Grm.	salpetersaures Ammoniak,
0,030	„	schwefelsaurer Kalk,
0,030	„	Wasserglas aus Haferstrohasche

und ein Tropfen phosphorsaures Kali.

Die Roggenpflanze bestand noch immer aus einer Men üppiger Blätter, aber ohne Halme. — Erst nachdem der Flüssi keit mehr schwefelsaurer Kalk zugesetzt wurde, trieb die Pflan am 28. Mai 2 Halme, welche am 20. Juni Aehren von 3 Zoll Län trugen mit vollständigen reichlichen Blüthen. Darauf folgt nach und nach noch 5 Halme mit vollständigen Aehren u Blüthen.

Es erfolgte aber durchaus keine Spur von Fruchtansa Während der Dauer des Versuchs wurde die Flüssigkeit öfter u gerührt.

Die Wurzeln waren 4 Zoll lang, als die Vegetation aufhörl ganz mit grünen Infusorien bedeckt und hatten keine Verzweigu gen, sondern stiegen in grosser Anzahl vom Wurzelknoten g rade herab.

Das Gewicht dieser Roggenpflanze, ohne die Wurzeln, b 100° R. getrocknet, war

4,65 Grammen.

Ein ganzer Halm gab 30 Procent Kohle und 5,2 Proce Asche.

Es verdient noch bemerkt zu werden, dass sich an dies Pflanze keine Spur von der Schmarotzerpflanze fand, welche d Landmann mit dem Namen *Rost* bezeichnet und womit alle Rogge pflanzen der Umgegend, zum grossen Schaden des Landmann behaftet waren; vielmehr zeichnete sich diese, unter gewiss se

enen Umständen gezogene Pflanze durch das lebhafteste Blau-
rün aus.

Der Grund, warum kein Fruchtansatz erfolgte, liegt wohl
nit darin, weil zu wenig auflösliche phosphorsaure Salze in der
Flüssigkeit waren, wenn der ungewöhnliche Standort nicht das
leiste dazu beigetragen hat.

Der Verfasser fand erst später, als der Versuch beendigt war,
lass ein in Wasser etwas auflöslicher phosphorsaurer Kalk erhal-
en wird, wenn man eine neutrale Lösung von salzsaurem Kalk
ropfenweise mit phosphorsaurem Natron fällt, was eine klare
Luflösung der zu einem solchen Versuch nöthigen Salze mög-
ich macht.

Wenn die Bildung vollständiger Körner gelingt, so hat diese
Iethode den Vorzug, dass man zu jeder Zeit die ganze Pflanze
nit den Wurzeln herausnehmen und die rückständige Flüssigkeit
jenau untersuchen kann, was für manche Fragen wichtig wäre.

LVI.

Ueber Samenaschen und deren Analyse, so wie über den Schwefelgehalt einiger Samen.

Von

O. L. Erdmann.

(Aus den Berichten über die Verhandlungen der K. S. Ges. d. Wissen-
schaften zu Leipzig. III. mit spätern Zusätzen.)

Seit durch Liebig's Forschungen die Bedeutung der soge-
nannten unorganischen Bestandtheile der Pflanzen und die wesent-
liche Rolle erkannt worden ist, welche dieselben bei der Ernäh-
rung der Gewächse spielen, ist es eine wichtige Aufgabe der
Chemie geworden, die Qualität und Quantität dieser Bestandtheile
n verschiedenen Pflanzen, so wie in gleichen, aber auf verschie-
denen Bodenarten gewachsenen Pflanzen mit Genauigkeit zu er-
mitteln, um auf diesem Wege sichere Grundlagen für eine ratio-
nelle Agricultur zu gewinnen.

Der grösste Theil dieser unorganischen Bestandtheile bleibt
im Verbrennen der Pflanzen in der Form einer Asche zurück,

und man hat sich gewöhnt, diese Asche als den Inbegriff aller Bestandtheile, welche die Pflanzen dem Boden entziehen und die in den Ernten hinweggenommen werden, zu betrachten.

Diese Annahme ist jedoch nicht vollkommen richtig, in sofern beim Einäschern der Pflanzensubstanzen ein Theil jener sogenannten unorganischen Bestandtheile verflüchtigt wird. In einem Briefe an J. Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LV, S. 353) hat der Verf. bereits darauf aufmerksam gemacht, dass die Art, wie die Pflanzenaschen bereitet werden, auf ihre Zusammensetzung einen sehr wesentlichen Einfluss ausübt, und dass namentlich durch langes Glühen von verkohltem Getreide bei unvollkommenem Luftzutritte ein Theil des Phosphorgehaltes der phosphorsauren Salze in der Asche verflüchtigt wird. Roggenasche, welche in der Regel phosphorsaures Kali enthält, das mit Silberlösung einen weissen Niederschlag giebt, wenn sie durch lange dauerndes Glühen des Getreides bei unvollkommenem Luftzutritte bereitet wird, giebt dreibasische Phosphate, welche Silberoxyd gelb fällen. Es ist aus diesem Grunde bis jetzt nicht möglich, aus den vorhandenen Aschenanalysen Gesetze hinsichtlich der Sättigungsgrade der phosphorsauren Salze in den verschiedenen Pflanzenfamilien mit Sicherheit abzuleiten. Dass endlich Chlor und Schwefelsäure bei der Einäscherung der Pflanzen verflüchtigt werden, ist schon vor sehr langer Zeit von Sprengel hervorgehoben worden; ich werde in einigen Beispielen zeigen, wie weit die in den Aschen vorkommenden Mengen von Schwefelsäure von den in den verbrannten Pflanzentheilen enthaltenen verschieden sein können. Chlor habe ich in verschiedenen Samenaschen gar nicht, in andern in sehr unbedeutender Menge gefunden, während der wässrige Auszug des Samens merkliche Mengen von Chlornatrium enthielt.

Die Bereitung der Aschen geschieht im hiesigen Laboratorium sehr vortheilhaft in einem Muffelofen. Das dabei zu beobachtende Verfahren ist von Knop (d. Journ. Bd. XXXVIII, S. 16) beschrieben worden.

Bei der Analyse der Samenaschen bediene ich mich gegenwärtig eines Verfahrens, welches aus der früher von mir beschriebenen Methode und der von Fresenius und Will angegebenen zusammengesetzt ist.

Die Asche wird in Salzsäure gelöst, die Lösung vom einge

mengten Sande abfiltrirt und zur Trockne verdampft, der Rückstand in verdünnter Salzsäure aufgelöst und die Lösung von der vielleicht zurückgebliebenen Kieselerde getrennt. Die filtrirte Lösung wird mit Ammoniak versetzt, wodurch die phosphorsauren Salze des Eisenoxyds, der Kalkerde und Talkerde so vollkommen ausgefällt werden, dass nur unwägbare Spuren von Kalk und Magnesia in der Lösung zurückbleiben. Der Niederschlag wird mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen, die davon abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne abgedampft und der Rückstand, welcher die phosphorsauren Alkalien enthält, geglüht, bis alle Salmiakdämpfe verschwunden sind. Werden die phosphorsauren Erden nach dem Trocknen ebenfalls geglüht und gewogen und das Gewicht zu denen des Sandes und der Kieselerde so wie der phosphorsauren Alkalien hinzugerechnet, so findet man in der Regel, dass das Gesammtgewicht mehr beträgt als das der angewandten Asche. Dieser Ueberschuss rührt daher, dass beim Eindampfen der dreibasisch- oder zweibasisch-phosphorsauren Alkalien auf Kosten derselben und der Salzsäure Chlorkalium entsteht, während die Phosphorsäure zweibasische oder einbasische Salze bildet. Bestimmt man die Menge des von den Alkalisalzen aufgenommenen Chlors und rechnet an seine Stelle die demselben äquivalente Menge Sauerstoff, so muss das ursprüngliche Gewicht der Asche wieder erhalten werden. Ein Beispiel mag dies erläutern.

1,038 Grm. Rübsamenasche, welche kaum Spuren von Chlor erkennen liess, gab

0,145 Sand,
0,587 phosphorsaure Erden,
0,373 phosphorsaure Alkalien und Chlorkalium

Summa 1,105.

Die phosphorsauren Alkalien gaben mit salzsaurem Silberoxyd 0,368 Grm. Chlorsilber = 0,0907 Chlor. Das Aequivalent dieser Chlormenge ist = 0,020 Sauerstoff. Die Differenz = 0,0707 von der Summe der gefundenen Substanzen abgezogen, bleibt 1,0343, was der angewandten Menge bis auf den kleinen Verlust von 3,7 Milligrm. gleich kommt.

Das Gewicht der phosphorsauren Erden wechselt bei der glei-

chen Asche, je nach der Concentration der Lösung, dem grösseren oder geringeren Ammoniakzusatze und andern Umständen, indem die Erden bald mehr, bald weniger Phosphorsäure aufnehmen. So gab Rübsamenasche von 65,6 bis 67,6 Proc. phosphorsaure Erden.

Der Niederschlag der phosphorsauren Erden wird endlich, ohne dass man ihn zuvor zu trocknen braucht, in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak und sodann mit sehr viel überschüssiger Essigsäure versetzt, um das phosphorsaure Eisenoxyd zu erhalten; aus der von diesem abfiltrirten Flüssigkeit wird der Kalk durch Oxalsäure, die Talkerde durch phosphorsaures Natron und Ammoniak gefällt. Die phosphorsauren Alkalisalze werden in Wasser gelöst, die Lösung mit überschüssigem essigsaurem Bleioxyd versetzt, um die Phosphorsäure und Schwefelsäure zu entfernen, die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak digerirt, um das überschüssige Bleioxyd auszufällen, und die völlig bleifreie Lösung endlich mit Salzsäure versetzt, zur Trockne verdampft, und der aus alkalischen Chlorüren bestehende Rückstand geglüht und gewogen. Enthielte derselbe neben Chlorkalium noch Chlornatrium, so werden diese auf die bekannte Weise durch Chlorplatin getrennt.

Ein Uebelstand bei dieser Methode ist das erforderliche zweimalige Abdampfen der Flüssigkeit, welche die Alkalien enthält. Aus einer Flüssigkeit aber, welche Ammoniaksalze enthält, wird die Phosphorsäure durch essigsaures Bleioxyd nur sehr unvollkommen gefällt; das Abdampfen der von den phosphorsauren Erden getrennten Flüssigkeit und Glühen des Rückstandes ist deshalb nicht zu umgehen. Ich bediene mich, da es nicht nöthig ist, den Rückstand zu wägen, zum Abdampfen einer geräumigen Platinschale, worin die Operation bei Gegenwart von viel Salmiak sehr leicht ohne Verlust auszuführen ist. Porcellan wird bei starkem Glühen der Phosphate leicht angegriffen. Salpetersäure als Lösungsmittel der Asche anzuwenden, ist unthunlich, da das Eindampfen und Glühen der alkalischen Phosphate bei viel beigemengtem salpetersaurem Ammoniak kaum ohne Verlust ausführbar ist. Die Bestimmung des Schwefelsäure- und Chlorgehaltes der Asche geschieht mit besonderen Mengen derselben. Die Menge der Phosphorsäure ergiebt sich aus dem Verluste.

Nach dieser Methode habe ich eine Anzahl von Samenaschen theils selbst ausgeführt, theils unter meiner Aufsicht ausführen

lassen. Dabei ergab sich das auffallende Resultat, dass in keiner der analysirten Aschen Natron auf gefunden werden konnte. Wo sich Differenzen zwischen dem aus den Chloralkalien und dem aus dem Platindoppelsalze berechneten Kaligehalte ergaben, waren dieselben so gering, dass sie der Unvollkommenheit der Methode zugeschrieben werden mussten, indem die directe Nachweisung von Natron in keinem Falle gelang. Bekanntlich haben die nach der Methode von Fresenius und Will ausgeführten zahlreichen Aschenanalysen, namentlich auch die von Samenaschen, mit wenigen Ausnahmen, nicht unbeträchtliche Natrongehalte ergeben. Ich habe deshalb einige vergleichende Versuche mit der hier beschriebenen und der von Fresenius und Will angegebenen Methode angestellt, um zu erfahren, ob vielleicht in den Methoden der Analyse eine Veranlassung dieser auffallenden Verschiedenheit zu suchen sei.

2,7265 Grm. Rübsamenasche (nach Abrechnung des Sandes) gaben nach meiner Methode 1,0465 alkalische Chlorüre. Diese lieferten mit Platinchlorid 3,195 Chlorplatinkalium = 0,976 Chlorkalium = 22,6 Procent Kali. Die Differenz zwischen dem Gewicht des alkalischen Chlorürs und dem aus dem Platinsalze berechneten Chlorkalium = 0,070 Grm. würde als Natron = 2,1 Procent zu berechnen sein. Indessen fanden sich beim Abdampfen der vom Platindoppelsalze abfiltrirten weingeistigen Flüssigkeit deutliche Spuren von zurückgebliebenem Kalisalz; es konnte also die Menge des in der Asche vielleicht enthaltenen Natrons in keinem Falle 2 Procent erreichen. Direct konnte Natron nicht nachgewiesen werden. Andererseits wurden 2,005 Grm. derselben Rübsamenasche (sandfrei berechnet) genau nach der Methode von Fresenius und Will behandelt. Es wurde nämlich die salzsaure Lösung der Asche mit überschüssigem Barytwasser gefällt, die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak unter Zusatz von freiem Ammoniak digerirt, die vom kohlensauren Baryt getrennte Flüssigkeit eingedampft und der Rückstand geglüht. Derselbe wog nach Abzug einer kleinen Menge eines weissen Pulvers, welches beim Auflösen des Chlorürs in Wasser zurückblieb, 0,937 Grm. Mit Platinchlorid lieferte er 2,378 Kaliumplatinchlorid = 0,7266 Chlorkalium = 22,9 Procent Kali. Die Differenz zwischen dem gewogenen Chlorür und dem aus dem Platinsalze berechneten Chlorkalium

beträgt hier 0,211 Grm., welche über 5 Procent Natron entspr chen würden.

Es wurde nun die vom Kaliumplatinchlorid abfiltrirte wei geistige Flüssigkeit mit Salmiak versetzt, die vom Platinsalze a filtrirte Flüssigkeit abgedampft, der Rückstand geglüht und m wenig Wasser übergossen. Aus der vom Platin getrennten L sung schieden sich beim Verdunsten Krystalle aus, die sich se leicht nach ihrer Form wie nach der Reaction als *Chlorbaryu* ergaben; von Chlornatrium konnte keine Spur gefunden werde Auch das beim Auflösen des alkalischen Chlorürs zurückgebli bene, oben erwähnte Pulver zeigte sich barythaltig. Weite Versuche ergaben, dass es auf keine Weise möglich sei, d Baryt aus seiner salzsauren Lösung durch kohlensaures Ammoni vollständig zu fällen. Eine Lösung von Chlorammonium lö nämlich, wie zuerst Vogel nachgewiesen hat (d. Journ. Bd. V 455), kohlensauren Baryt in nicht unbedeutender Menge auf u liefert damit kohlensaures Ammoniak und Chlorbaryum. I fürchte, dass die Nichtbeachtung dieses Umstandes hin und wi der Veranlassung zur Annahme von Natron gegeben haben ma wo dieses Alkali in der That nicht vorhanden war. Ich halte für sehr wahrscheinlich, dass das etwa in den Samen enthalte Natron nur in der Form von Chlornatrium in denselben vorkomm welches beim Einäschern verflüchtigt wird.

Ich habe oben angeführt, dass sich aus der Menge der in d Aschen vorkommenden Schwefelsäure kein richtiger Schluss a den Schwefelgehalt der unverbrannten Pflanzensubstanz zieh lässt. Wie beträchtlich der Unterschied zwischen dem im S men und der daraus bereiteten Asche zurückbleibenden Schwef gehalte sein kann, will ich durch ein Beispiel nachweisen.

12,23 Grm. bei 100° getrockneter Rübsamen gaben beim Verbre nen in der Muffel 0,500 Grm. Asche, die sich beim Glühen mit etw Salpetersäure auf 0,493 Grm. reducirte = 4,03 Procent Asche.

3,013 Grm. Asche desselben Rübsamens hinterliessen beim Auf sen 0,430 Grm. Sand. Die vom Sande abfiltrirte Lösung hinterli beim Abdampfen keine Kieselerde. Die Lösung gab mit Chlorbary 0,5525 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1896 Schwefelsäure o 0,076 Schwefel. Die reine Asche enthält demnach 0,73 Proc Schwefelsäure, und für den sandfreien Samen würden sich 0, Procent Schwefelsäure berechnen.

1,4335 Grm. Asche von rein ausgesuchten Körnern desselben Rübsamens gaben 0,053 Sand und 0,350 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,87 Procent Schwefelsäure.

Es wurde nun der Schwefel direct aus dem Samen, theils durch Verbrennen mit Salpeter unter reichlichem Zusatz von kohlensaurem Natron und reinem Chlornatrium, theils durch Sieden mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali bestimmt.

Die Körner wurden vorher bei 100—110° im Luftbade getrocknet, bis sie nicht mehr an Gewicht verloren. Nur von ungestossenen Körnern lässt sich der Wassergehalt annähernd bestimmen. Zerrieben absorbiren sie beim Trocknen Sauerstoff in so reichlicher Menge, dass das Gewicht beim Erhitzen fortwährend steigt. Die Sauerstoffabsorption konnte in einer mit Luft gefüllten und durch Quecksilber gesperrten Glocke sehr deutlich beobachtet werden. Der ungestossene Same verlor beim Trocknen 7,4—7,6 Procent Wasser. Nach dem Trocknen zieht er sehr leicht wieder Feuchtigkeit an.

10,01 getrockneter Rübsamen, mit Salpeter u. s. w. verbrannt, gaben 0,51 schwefelsauren Baryt = 0,175 Schwefelsäure = 1,75 Procent = 0,070 Schwefel = 0,70 Procent.

Zweckmässiger geschieht die Bestimmung des Schwefels durch Sieden des nach dem Trocknen zerriebenen Samens mit verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali. Die Samen zertheilen sich dabei zu einer feinen breiartigen Masse, welche sich leicht abfiltriren lässt und, nach dem Auswaschen mit Salpeter verbrannt, keine Spur von Schwefel zu erkennen giebt. Der ganze Schwefelgehalt findet sich in der abfiltrirten Lösung als Schwefelsäure und wird durch Chlorbaryum ausgefällt. Der mit siedendem Wasser ausgelaugte schwefelsaure Baryt wurde nach dem Glühen mit Wasser und verdünnter Salzsäure behandelt; die davon abfiltrirte Lösung ergab sich in allen Fällen frei von Baryt, zum Beweise, dass aller dem Niederschlage anhängender salpetersaurer Baryt gehörig entfernt worden war.

Folgende Versuche sind unter meinen Augen von Herrn J. Wenck angestellt worden.

9,225 Grm. getrockneter Rübsamen gaben 0,461 schwefels. Baryt = 0,69 Proc. Schwefel.

11,986 Grm. getrockneter Rübsamen gaben 0,548 schwefels. Baryt = 0,63 Proc. Schwefel.

11,657 Grm. getrockneter Rübsamen gaben 0,535 schwefels. Baryt = 0,63 Proc. Schwefel.

Das Mittel aller Versuche giebt 0,66 Procent Schwefel, während sich aus der Asche ungefähr 0,12 Procent berechnen würden.

Sehr wahrscheinlich wird beim Einäschern der Samen bisweilen auch Phosphorsäure durch Reduction zu Phosphor verloren. Indessen möchte diess beim Einäschern in der Muffel unter starkem Luftzutritte weniger zu fürchten sein; wenigstens wird beim Verbrennen von Samen im Sauerstoffstrome in einer Glasröhre kein phosphorhaltiges Product erhalten. Einige Versuche, den Gehalt der Samen an Phosphor und Phosphorsäure direct aus dem unverbrannten Samen zu bestimmen, haben bis jetzt kein ganz genügendes Resultat gegeben; doch sollen dieselben in abgeänderter Weise wiederholt werden.

Ich füge dem Vorstehenden einige im hiesigen Laboratorium ausgeführte Bestimmungen des Schwefelgehaltes von Samen wichtiger Culturpflanzen hinzu.

1) *Rübsamen* (*Brassica Napus oleifera*), in diesem Jahre in der Nähe von Leipzig erbaut, von sehr vollkommener Entwickelung. (Die Körner waren weit grösser als die des oben erwähnten Rübsamens, über dessen Ursprung mir nichts bekannt war.)

10 Grm. verloren bei 100° 1,245 Grm. = 12,45 Procent Wasser.

8,755 Grm. getrockneter Samen gaben 0,465 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1583 Schwefelsäure oder 0,063 Schwefel = 0,722 Procent.

8,75 Grm. getrockneter Samen gaben 0,455 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,149 Schwefelsäure oder 0,060 Schwefel = 0,68 Procent. (R. Wagner.)

Mittel: 0,70 Procent Schwefel.

2) *Schwarzer Senf.* 10 Grm. verloren bei 100° 1,03 Wasser = 10,3 Procent.

8,97 Grm. gaben 0,795 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1002 Schwefel = 1,119 Procent.

8,97 Grm. gaben 0,815 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1117 Schwefel = 1,355 Procent. (R. Wagner.)

Schwarzer Senf verlor beim Trocknen 8,7 Procent Wasser.

10,0 Grm. getrockneter Samen gaben 0,852 schwefelsauren Baryt = 0,116 Grm. oder 1,16 Procent Schwefel.

10,0 Grm. getrockneter Samen gaben 0,809 schwefelsauren Baryt = 0,108 Grm. oder 1,08 Procent Schwefel. (R. Rössler.)

Mittel: 1,17 Procent Schwefel.

3) *Weisser Senf.* Wasserverlust bei 100° 10 Procent.

9,00 Grm. getrockneter Samen gaben 0,744 schwefelsauren Baryt = 0,102 oder 1,135 Procent Schwefel. (R. Wagner.)

Wasserverlust 8,9 Procent.

10 Grm. gaben 0,713 schwefelsauren Baryt = 0,098 oder 0,98 Procent Schwefel. (R. Rössler.)

Mittel: 1,05 Procent Schwefel.

4) *Wiesenklee (Trifol. pratense).* 15,949 bei 100° getrockneter Samen gaben 0,142 schwefelsauren Baryt = 0,122 Procent Schwefel. (J. Wenck.)

5) *Weisser Klee (Trifol. repens).* 15,073 bei 100° getrockneter Samen gaben 0,081 schwefelsauren Baryt = 0,081 Procent Schwefel. (J. Wenck.)

6) *Erbsen (Pisum sativum).* Wasserverlust bei 100° 8,64 Procent.

22,835 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,150 schwefelsauren Baryt = 0,0205 oder 0,089 Procent Schwefel.

20,150 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,171 schwefelsauren Baryt = 0,0235 oder 0,107 Procent Schwefel.

Mittel: 0,098 Procent.

19,470 Grm. einer andern Erbsensorte, bei 100° getrocknet, verloren an Gewicht, 1,670. Der Wassergehalt beträgt demnach 8,57 Procent.

18,244 Grm. der bei 100° getrockneten Erbsen gaben 0,167 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0270 oder 0,147 Procent Schwefel.

19,610 Grm. bei 100° getrockneter Erbsen gaben 0,158 schwefelsauren Baryt = 0,0213 oder 0,108 Proc. Schwefel.

20,524 Grm. bei 100° getrockneter Erbsen gaben 0,182 schwefelsauren Baryt = 0,0249 oder 0,121 Proc. Schwefel.

Mittel: 0,125 Procent. (R. Wagner.)

7) *Weisse Bohnen (Phaseolus vulgaris).* 12,133 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,034 schwefelsauren Baryt = 0,04 Proc. Schwefel. (J. Wenck.)

8) *Linsen* (*Ervum lens*). 20,763 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,112 schwefelsauren Baryt = 0,11 Procent Schwefel. (J. Wenck.)

9) *Dötter* (*Camelina sativa*, *Myagrum sat. L.*). 11,486 Grm. verloren bei 100° 1,109 Wasser = 9,66 Procent.

9,37 Grm. getrockneter Samen gaben 0,186 schwefelsauren Baryt = 0,27 Procent Schwefel.

7,85 Grm. getrockneter Samen gaben 0,132 schwefelsauren Baryt = 0,23 Procent Schwefel.

8,01 Grm. getrockneter Samen gaben 0,156 schwefelsauren Baryt = 0,26 Procent Schwefel.

Mittel: 0,253 Procent Schwefel.

(E. Schnetger.)

LVII.

Einige Mittheilungen aus dem Gebiete der Hydro-Elektrik.

Von

G. Osann.

1) Hinsichtlich des Aufbaues Grove'scher Säulen habe ich gefunden, dass die Platinelemente in einem gewissen Verhältniss verkleinert werden können, ohne dass hierdurch die Wirkung derselben sich vermindert. Anstatt der porösen Thoncylinder bediene ich mich Cylinder von Gips, deren Gebrauch ich nicht genug empfehlen kann. Die Anfertigung derselben ist in meinen Neuen Beiträgen zur Chemie und Physik beschrieben, worauf ich hier verweise. Von den vielen Versuchen über angeführten Umstand, welche ich in denselben Beiträgen niedergelegt habe, will ich hier nur folgende aufführen.

Es wurde eine kleine Grove'sche Säule von einer solchen Grösse eingerichtet, dass die Zinkreifen die Höhe gewöhnlicher Tassen hatten, in welche sie auch, die Gipscylinder einschliessend, gestellt wurden. Als erregende Flüssigkeit diente bereits gebrauchte verdünnte Schwefelsäure und als leitende ebenfalls ge-

brauchte Salpetersäure (der Versuch ist öfters mit Säuren von bestimmter Concentration angestellt worden, wie am angegebenen Ort nachzulesen ist).

1. Versuch. Die Platinstreifen haben eine Breite von 6‴ und reichen mit 1½″ ihrer Länge in die Salpetersäure. Das Ergebniss des Versuches war in 5 Minuten bei 27″ 7,6‴ B. und 13,8° R. 53,5 C. Cb. Knallgas, wobei als elektrolytische Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure von 1,3 diente.

2. Versuch. Er wurde mit Platinstreifen von derselben Länge, aber folgenden Breiten angestellt: 2‴, 2,3‴, 3,4‴, 4,3‴, 6‴. Der letzte Platinstreifen war mit der positiven Elektrode des Voltameters verbunden. Alles Uebrige wie im ersten Versuch. Das Ergebniss des Versuches war bei 27″ 6,1‴ und 12,5° R. 54,3 Cb. C. Gas.

Man könnte vielleicht einwenden, dass es bei diesen Versuchen wohl gar nicht auf eine gewisse Reihenfolge der Platinelemente ankomme. Diess ist jedoch nicht der Fall, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

1. Versuch. Es wurden drei Platinstreifen von obiger Länge und folgender Breite eingerichtet: 1½‴, 3‴, 6‴. Die Streifen wurden in drei Grov e'schen Ketten zusammengestellt, so dass sie vom Zinkende auf einander folgten: 1½‴, 3‴ und 6‴. Als erregende Flüssigkeit diente die von Faraday angegebene, aus 200 Raumth. Wasser, 4,5 Rth. Vitriolöl und 4 Rth. Salpetersäure bestehend, als leitende Salpetersäure von 1,377, als elektrolytische eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd von 1,279 Gew. Die Platinstreifen tauchten mit 1½″ in die Salpetersäure. Das Ergebniss des Versuches war: Höhe des Flüssigkeitsspiegels in der Röhre über dem äussern 9″ 5‴; Gasmenge 14,5 Cb. C. bei 27″ 5,4‴ B. und 17,5° R. oder red. auf 0° und 28″ = 12,7.

2. Versuch. Alles wie im ersten Versuch, nur mit der Abänderung, dass die Platinstreifen in umgekehrter Ordnung genommen wurden, also in der Zelle des Zinkendes der Platinstreifen von 6‴ Breite, gab zum Resultat: F.-H. 7″ 4‴; 12,0 Cb. C. Gas bei 27″ 6,3‴ B. und 16,2° R. oder red. = 10,7.

3. Versuch. Es wurde der Versuch mit der Abänderung angestellt, dass anstatt der schwefelsauren Zinkoxydlösung verdünnte Schwefelsäure von 1,2 Gew. angewendet wurde. Die

Platinstreifen befanden sich in der Ordnung in den Zellen, dass der schmälste sich in dem Gipscylinder des Zinkendes befand, also wie im Versuch 1. Das Ergebniss des Versuchs war: F.-H. 6″ 1‴; 50 Cb. C. Gas bei 28″ und 13,9° R. oder red. = 46,1.

4. Versuch. Die Platinstreifen in umgekehrter Ordnung. Ergebniss d. Vers.: F.-H. 6″ 9‴; 43 Cb. C. Gas bei 27″ 8,9‴ und 13,9° oder red. = 39,2.

Diese Versuche sind sich so entsprechend, dass, wenn man 39,2 als gesucht betrachtet und nach dem Verhältniss der beiden ersten Versuche berechnet, man 38,8 erhält.

Um in dieser Beziehung nichts zu versäumen, habe ich auch entsprechende Versuche mit einer Daniell'schen Säule angestellt und hiermit dasselbe Resultat erhalten. Ich verweise hierüber den Leser auf meine Beiträge, 5. Lief. S. 158.

Nach diesem aufgefundenen Grundsatz habe ich nun eine Säule aus fünf Elementen zusammengesetzt, bei welcher fünf Platinstreifen von 5″ 6‴ Länge angewendet wurden von folgenden Breiten: 6‴, 4,5‴, 4‴, 3‴ und 2,3‴, in der Reihenfolge, dass der breiteste mit dem Voltameter verbunden war. Zu den Flüssigkeitscylindern dienten Cylinder von Gips. Die Elemente standen in cylinderförmigen Gläsern. Als erregende Flüssigkeit diente eine Mischung von 200 Rth. Wasser, 10 Rth. Vitriolöl und 4 Rth. Salpetersäure, als leitende käufliche Salpetersäure von 1,331 Gew. Als Elektrolyt wurde verdünnte Schwefelsäure von 1,3 gebraucht. Das Ergebniss des Versuchs war in drei Minuten 138 Cb. C. Gas bei 1″ 11‴ F.-H., 23″ 3,0‴ B. und 17,2° R., also in jeder Minute 46 Cb. C. Gas.

Bei diesen Versuchen machte ich die Beobachtung, dass die Wirkung dieser Säule ungemein verstärkt werden kann, wenn man die Zellen nicht zu gleicher Zeit mit den entsprechenden Säuren füllt, sondern die Gipscylinder erst mit Salpetersäure, und so lange wartet, bis sie ganz durchdrungen und aussen nass sind. — Ich erhielt dann mit dieser Säule in einer Minute 95—100 Cb. C. Gas. Es ist also vortheilhaft, dass die Berührung der Salpetersäure mit der verdünnten Schwefelsäure auf der äussern Oberfläche der Gipscylinder stattfindet. Um diese Berührung fortwährend an dieser Stelle zu erhalten, bediene ich mich Gipscylinder, welche länger als die Zinkcylinder sind. Indem man sie nun ganz mit Salpetersäure füllt, steht diese höher als die um-

gebende verdünnte Schwefelsäure und es bewirkt der Druck, dass die Salpetersäure nach Aussen dringt.

Die Platinstreifen wogen zusammen nur 4,17 Grammen. Die Zinkcylinder waren 6″ 10‴ hoch und 6″ 6‴ breit. Das zu dieser Säule gehörende Platin würde nach dem gegenwärtigen Preis, nach welchem 1 Loth 5 Thlr. kostet, nicht ganz $1\frac{1}{2}$ Thlr. kosten, und da der Gips, welcher zur Anfertigung eines Cylinders nöthig war, nicht höher als zu einem Kreuzer zu veranschlagen ist, so dürfte eine solche Säule zu den billigsten zu rechnen sein. Wobei noch zu bemerken ist, dass das Platin nicht abgenutzt wird und daher seinen Werth behält *).

2) Die Versuche von Faraday haben dargethan, dass ein und derselbe elektrische Strom verschiedene chemische Verbindungen in gleiche Atome zerlegen kann. Denken wir uns eine Reihe von Gläsern, in welche gleich viel Wasser eingegossen ist und welche durch Heberröhren mit einander verbunden sind, und nehmen wir ferner an, dass mit Ansnahme der beiden äussersten Gläser, in welche die Poldrähte der Säule geführt sind, in einem jeden der mittleren ein Atom eines Salzes aufgelöst worden sei, so wird nach Verlauf einer gewissen Zeit der Wirkung der Säule in dem einen Glase, in welchem die positive Elektrode sich befindet, ein Atom Säure sich vorfinden und in dem Glase, in welchem die negative Elektrode geführt ist, ein Atom Base. Da nun zu gleicher Zeit von einem jeden der aufgelösten Salze ein Atom zerlegt wird, so setzen sämmtliche Salze gleichen Widerstand dem elektrischen Strom entgegen, woraus der Schluss zu ziehen ist, dass die Verwandtschaftskräfte, welche die verschiedenen Atome in den Salzen vereinigt haben, gleich gross sind. — Diess Ergebniss steht im völligen Widerspruch mit unserer gewöhnlichen Verwandtschaftslehre, wonach die Zersetzungen aus einer specifischen Verwandtschaftskraft erklärt werden. Allein worauf beruht unsere Ansicht von einer specifischen Verwandtschaftskraft? Bekanntlich auf der Zersetzung einer Verbindung zweier Körper durch einen dritten. Wir sagen, dass in der Verbindung von *a* und *b*, welche durch *c* zersetzt wird, der Körper *b* eine specifisch

*) Sollte Jemand eine solche Säule zu besitzen wünschen, so will ich sie hier unter meiner Leitung anfertigen lassen. Osann.

grössere Verwandtschaft zu *c* habe als zu *a* und daher aus der Verbindung mit *a* austrete und sich mit *c* vereinige.

Fassen wir den Gegenstand etwas näher in's Auge, so ist offenbar, dass wir zwischen Zersetzung und Ausscheidung unterscheiden müssen. Setzen wir zu einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd Salzsäure, so nimmt die Flüssigkeit die Farbe des Kupferchlorids an. Hier hat eine Zersetzung stattgefunden, aber noch keine Ausscheidung. — Diese erfolgt entweder durch Fällung oder dadurch, dass der eine Körper sich gasförmig entwickelt.

In beiden Fällen wirken zwei Kräfte dem Bestreben der Körper, sich mit einander zu verbinden, entgegen. Eine Fällung ist nichts Anderes als eine gestörte Krystallisation. Diese aber, als eine Anziehung gleichartiger Theile, wirkt der Verbindungsfähigkeit entgegen, und bei dem Gasförmigwerden ist es die Expansibilität des Körpers, welche der Vereinigungskraft entgegenstrebt und ihn der Verbindung entzieht. — Es ist daher offenbar ein zu voreiliger Schluss, wenn aus den Zersetzungen auf eine specifische Verwandtschaftskraft geschlossen wird, und es steht nichts entgegen, anzunehmen, dass die Verwandtschaft der Körper zu einander eine gleich grosse sei.

3) *Constante Ketten aus zwei Metallen und einer Flüssigkeit.* Bekanntlich beruht die schnelle Abnahme der Wirkung einer einfachen Kette und hiermit auch einer Säule in der Polarisation, welche das negative Element erleidet. Denken wir uns eine einfache Kette, aus Zink, verdünnter Schwefelsäure und Kupfer bestehend. Durch die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf das Zink entsteht schwefelsaures Zinkoxyd. Diess wird ebenfalls durch den durch die Flüssigkeit gehenden Strom zersetzt, und das Kupferblech beschlägt sich in Folge dieser Zersetzung mit Zink. Sowie diess geschehen ist, wirkt die Säure auch auf das Zink des negativen Elements und es muss ein Gegenstrom entstehen, welcher den ursprünglichen, vom Zinkelement ausgehenden schwächt. — Dieser Uebelstand wird nun bekanntlich durch Einschaltung einer Kupfervitriollösung in einem porösen Cylinder, worin das Kupferelement sich befindet, gehoben, indem hierdurch bewirkt wird, dass sich nicht Zink, sondern Kupfer an der Kupferplatte niederschlägt. — Es kann jedoch dieser Uebelstand auch ohne Einschaltung einer zweiten Flüssigkeit gehoben werden.

Denken wir uns eine einfache Kette, amalgamirtes Zink, verdünnte Schwefelsäure und Kupfer, und zwar die Metalle dergestalt in dem Glas, worin die Säure sich befindet, aufgehängt, dass unter ihnen noch ein Zwischenraum von etwa einem Zoll stattfände. So lange die beiden Metalle nicht leitend mit einander verbunden sind, beobachtet man nur einige Gasbläschen auf der Oberfläche des amalgamirten Zinks, welche von der Einwirkung der Säure herrühren. Sowie man aber beide Metalle leitend verbindet, so sieht man an dem Kupfer Bläschen von Wasserstoffgas aufsteigen und längs der Oberfläche des Zinkelements eine ölartige Flüssigkeit ablaufen. Diese ist nichts Anderes als eine höchst concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd, welche Verbindung im Moment ihres Entstehens wasserfrei sein muss. Diese läuft an der Oberfläche des Zinks ab und sammelt sich im untern Raume des Gefässes. Wenn man nun dafür Sorge trägt, dass diese Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd, die sich in dem untern Raume des Gefässes ansammelt, weggeschafft und in dem Verhältniss neue verdünnte Säure zur Kette zugeführt wird, so ist einleuchtend, dass man dann eine einfache constante Kette, aus zwei Metallen und einer Flüssigkeit bestehend, hat. Diess kann aber sehr leicht durch zwei Heberröhren bewirkt werden, wovon die eine das schwefelsaure Zinkoxyd abführt, die andere frische Säure zuleitet. — Es ist einleuchtend, dass das, was hier von einer Kette gesagt ist, auch von einer Säule gelten muss.

LVIII.

Ueber die Bildung und die Bestandtheile eines schwarzen Niederschlags an der Anode, bei der Zersetzung des Kupfervitriols durch den galvanischen Strom.

Von

Maximilian,

Herzog von Leuchtenberg.

(A. d. *Bullet. de St. Petersb.*)

Die Methode, das Kupfer und die Schwefelsäure in den Kupfervitriolauflösungen schnell quantitativ zu bestimmen, welche ich in meinem letzten Aufsatze beschrieben habe, veranlasst, dass gegenwärtig bei galvanischen Untersuchungen das Wägen der Kathoden und Anoden nicht mehr genügt, um positiv zu bestimmen: ob wirklich, durch Einwirkung des galvanischen Stroms, so viel Kupfer von der Anode aufgelöst, als davon an der Kathode niedergeschlagen wird. Bei der ersten Versuchsreihe nahm ich eine neutrale Kupfervitriolauflösung, welche mit Wasser bis zu 1,13 verdünnt war. Die Auflösung wurde mit Wasser verdünnt, um der Krystallisation vorzubeugen, welche bei concentrirten Auflösungen, durch blosse Verdampfung an der Luft während der Arbeit, welche einige Tage dauert, immer stattfindet. Dieser dem Anscheine nach unbedeutende Umstand hat grossen Einfluss auf die Veränderung der Auflösung, d. h. auf das Verhältniss des Kupfers zur Schwefelsäure, wenn man annimmt, dass die Kupfervitriolauflösung, bei der Einwirkung des Stroms, nach Verlauf einiger Zeit sauer geworden sein sollte; denn die Auskrystallisirung des Kupfervitriols könnte die Ursache der Vermehrung des Procentgehaltes der Schwefelsäure im Verhältniss zum Kupfer sein. Alles Obenangeführte in Betreff der neutralen Kupfervitriolauflösungen findet bei den sauren Auflösungen, welche in meiner galvanoplastischen Anstalt gebraucht werden, wirklich statt, wo die der Luft blossgestellte Oberfläche 220 *Quadrat*meter beträgt. Bei so bedeutender Oberfläche ist die

Verdampfung der Auflösungen in der That sehr bedeutend, und man bemerkt an den aus der Flüssigkeit hervorragenden Wänden der Anoden und am Boden der Gefässe immer eine Krystallisation des Kupfervitriols. Wenn man annimmt, dass die saure Auflösung 12 Proc. $\dot{Cu}\dddot{S}$ und 3 Proc. freie Schwefelsäure enthielt, so wird das Verhältniss des Kupferoxyds zu der gesammten Schwefelsäure wie 2 : 3; krystallisirt aber $\frac{1}{3}$ des Kupfervitriols aus der Auflösung in Folge der Verdampfung aus, so verändert sich das Verhältniss des Kupferoxyds zur Schwefelsäure und wird wie 1 : 2; folglich werden die Auflösungen durch diese Verdampfung immer mehr und mehr sauer. Da es mir interessant schien, zu wissen, ob blos aus dieser Ursache die Vergrösserung des elektro-negativen Gliedes der Proportion abhängt, so unternahm ich in dieser Absicht die erste Versuchsreihe, wie schon oben bemerkt ist, mit einer neutralen Kupfervitriolauflösung.

Die elektro-chemische Wirkung in der Auflösung wurde durch ein Bunsen'sches Element erzeugt, und der Strom ging durch eine Inductionsmaschine. Den Commutator dieser Maschine setzte ich vermittelst eines kleinen oberschlächtigen Wasserrades in Bewegung, welches unter den Krahn eines Wasserleitungsrohrs in meinem Laboratorium gestellt war, und ich konnte also bei vollkommen gleichen Umständen von zwei- bis dreimal 24 Stunden ununterbrochen operiren. Die Zahl der Umwendungen des Wasserrades, folglich auch die des Commutators, in einer gegebenen Zeit, war bei allen Versuchen dieselbe, die Grösse der Anoden und Kathoden, so wie deren Entfernung von einander, ebenfalls dieselbe, die Batterie wurde nach Verlauf einer bestimmten Anzahl Stunden von Neuem geladen, folglich war die Stärke des Stromes bei allen Versuchen gleich.

Die folg. Tabelle zeigt die Resultate der Untersuchungen:

Zahl der Versuche, jeder nach Verlauf von 12 Stunden angestellt.	Quantität des Kupfers, welches sich an der Kathode niedergeschlagen hat.	Gewichtsverminderung der Anode.	Zusammensetzung der Kupfervitriolauflösung, bestimmt durch normale Auflösungen von Schwefelnatrium und Chlorbaryum.		Verhältniss des Kupfers zur gesammten Schwefelsäure.	Zusammensetzung der Kupfervitriolauflösung nach der chemischen Analyse.		Verhältniss des Kupfers zu der ihm gehörigen Schwefelsäure.
			vor d. Vers.	nach d. Vers.		vor d. Vers.	nach d. Vers.	
I.	2,975 Grm.	3,108 Grm.	$\dddot{S}$ 6,2 $\dot{Cu}$ 5,29 $\dot{H}$ 88,51 100,00	6,2 5,26 88,54 100,00	vor d. Vers. 1 : 1,45 nach d. Vers. 1 : 1,47	$\dddot{S}$ 6,07 $\dot{Cu}$ 5,47 $\dot{Fe}$ 0,16 $\dot{H}$ 88,30	5,99 5,44 0,16 88,41	vor d. Vers. 1 : 1,35 nach d. Vers. 1 : 1,33
II.	3,264 Grm.	3,353 Grm.	$\dddot{S}$ 6,2 $\dot{Cu}$ 5,26 $\dot{H}$ 88,54 100,00	6,2 5,27 88,53 100,00	vor d. Vers. 1 : 1,47 nach d. Vers. 1 : 1,47	$\dddot{S}$ 5,99 $\dot{Cu}$ 5,44 $\dot{Fe}$ 0,16 $\dot{H}$ 88,41	6,02 5,52 0,16 88,30	vor d. Vers. 1 : 1,33 nach d. Vers. 1 : 1,32
III.	3,33 Grm.	3,33 Grm.	$\dddot{S}$ 6,2 $\dot{Cu}$ 5,27 $\dot{H}$ 88,53 100,00	6,33 5,37 88,30 100,00	vor d. Vers. 1 : 1,47 nach d. Vers. 1 : 1,46	$\dddot{S}$ 6,02 $\dot{Cu}$ 5,52 $\dot{Fe}$ 0,16 $\dot{H}$ 88,30	6,05 5,48 0,16 88,31	vor d. Vers. 1 : 1,32 nach d. Vers. 1 : 1,33
IV.	3,507 Grm.	3,596 Grm.	$\dddot{S}$ 6,33 $\dot{Cu}$ 5,37 $\dot{H}$ 88,30 [illegible]	6,34 5,41 88,25 [illegible]	vor d. Vers. 1 : 1,46 nach d. Vers. [illegible]	$\dddot{S}$ 6,05 $\dot{Cu}$ 5,48 $\dot{Fe}$ 0,16 $\dot{H}$ 88,31	6,34 5,90 0,16 88,60	vor d. Vers. 1 : 1,33 nach d. Vers. [illegible]

Aus diesen Versuchen folgt: 1) dass eine neutrale Kupfervitriolauflösung bei Einwirkung des galvanischen Stromes nicht verändert wird, d. h. dass das Verhältniss des Kupfers zur Schwefelsäure fast constant bleibt; 2) dass sich die Kupfervitriolauflösung immer mehr an Wassergehalt concentrirt, von 88,51 Proc. bei dem ersten bis 88,25 Proc. bei dem letzten Versuch (die Quantität des Wassers war nach dem Verlust bei den Proben mit Normalauflösungen, so wie auch bei den Analysen bestimmt); und 3) dass sich das Resultat der Analysen bei Bestimmung der Schwefelsäure und des Kupfers sehr wenig von den Versuchen mit Normalauflösungen von Schwefelnatrium und Chlorbaryum unterscheidet.

Zu den Anoden und Kathoden nahm ich gewöhnliches Kupfer, wie solches im Handel vorkommt. Nach einiger Zeit jedoch bildete sich immer an der Anode ein schwarzes Pulver, welches ich alle 12 Stunden von der Platte abspülte, und darauf die Anoden, so wie auch die Kathoden, abwog. Bei den ersten Versuchen, welche 48 Stunden, und beim zweiten, der weiter beschrieben wird und 72 Stunden dauerte, bedeckte der Niederschlag die Anode vollkommen und störte dadurch die gleichförmige Wirkung; denn nach Verlauf von 72 Stunden, bei diesem letzten Versuch, hatte die Anode in der Mitte noch eine beträchtliche Dicke, während die Kanten derselben, wo der Niederschlag sich nicht fest ansetzen konnte, so dünn und scharf wurden, dass sich Korke und andere minder feste Körper sehr leicht damit schneiden liessen. Bei allen oben erwähnten Versuchen war dieser Niederschlag unbedeutend und so fein auf die ganze Oberfläche vertheilt, dass man ihn schwer ohne Verlust sammeln konnte; darum hat man denselben zum Gewichtsverlust der Anode anzurechnen.

Lange wurde dieser Niederschlag in meiner galvanoplastischen Anstalt für Kupferoxyd angesehen, und man forschte nach der Ursache seiner Bildung. Wie gross jedoch war meine Verwunderung, als ich bei gegenwärtigen Versuchen den gesammelten Niederschlag mit Salpetersäure behandelte und beim Zuthun zu dieser Lösung von Ammoniak im Ueberschuss nicht die geringste blaue Färbung wahrnahm.

Zur weitern Untersuchung nahm ich aus meiner Anstalt den Niederschlag, welcher sich an einer Anode gebildet hatte, und

nachdem derselbe ausgesüsst und getrocknet war, hatte er eine dunkelgraue Farbe mit einem Stich in's Grüne. Beim Erwärmen in einem Glascylinder wird die Farbe dunkler, wobei sich anfänglich ein Rauch entwickelt, der nach verbranntem Holzgeist riecht und von der Anwesenheit organischer Substanzen herrührt; nachher aber, bei stärkerer Erwärmung, bildet sich an den Wänden der Eprouvette ein weisser Anflug; es entwickelt sich hierbei ein Geruch nach verfaultem Rettig, und an den kälteren Theilen des Cylinders bilden sich Tropfen, welche das Lakmuspapier roth färben. Glüht man den Niederschlag vor dem Löthrohre auf Kohle in der Reductionsflamme, so verbreitet sich anfänglich ein Knoblauchgeruch, später aber ein Geruch nach verfaultem Rettig. Mit Soda behandelt, entwickelt sich der Arsenikgeruch merkbarer; aus der geschmolzenen Masse scheiden sich kleine Körner von weissem, sprödem Metall aus, und die mit Soda durchtränkte Kohle auf blankes Silber gelegt und mit Wasser befeuchtet, giebt dem Silber einen dunkeln Fleck. Wenn man den Niederschlag mit Soda und Salpeter schmilzt, so erhält man ein Salz, welches, in Wasser aufgelöst und mit Salzsäure bis zur Vernichtung des Chlorgeruchs behandelt, durch Chlorbaryum einen Niederschlag giebt. Die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Auflösung erzeugt durch schwefligsaures Natron einen schwarzen Niederschlag. Die zu untersuchende Masse mit schwarzem Fluss in einem hessischen Tiegel geschmolzen, giebt eine spröde metallische Legirung von weisser Farbe. Behandelt man diese Legirung mit Salpetersäure, so bleibt ein dunkel-rosenrothes Pulver unaufgelöst, welches beim Glühen weisse Dämpfe von arseniger Säure entwickelt; mit schwachem Königswasser aber ferner behandelt, wird es weiss und besteht dann nur aus Zinnoxyd. Die dabei erhaltene Auflösung mit Eisenvitriol versetzt, giebt eine Fällung von Gold. In der salpetersäurehaltigen Auflösung giebt die Schwefelsäure eine Fällung von schwefelsaurem Bleioxydul, Salzsäure aber — eine käseartige Fällung von Chlorsilber, die in Ammoniak löslich ist. In der abfiltrirten Flüssigkeit giebt Schwefelwasserstoffgas eine schwarze Fällung, welche, mit Salpetersäure behandelt, eine Auflösung giebt, die von Ammoniak blau gefärbt wird. Die vom Schwefelwasserstoff durch Kochen befreite und abfiltrirte Flüssigkeit zeigt durch Ammoniak Spuren von Eisen. Aus der vom Eisenoxyd abfiltrirten Auflö-

sung erhält man vermittelst Schwefelwasserstoffammoniak keine Fällung.

Demnach besteht also der Niederschlag aus Schwefel, Selen, Arsenik, Zinn, Gold, Silber, Kupfer und Eisen. Eine fernere Untersuchung wird ohne Zweifel erklären, in welchem Zustande diese Körper sich in dem Niederschlage befinden. Gegenwärtig kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass Arsenik, Zinn, Silber, Kupfer und Eisen sich darin im oxydirten Zustande befinden, Gold in metallischer Gestalt, Blei im Zustande eines schwefelsauren und selensauren Salzes. Selen und Arsenik sind wahrscheinlich in der Schwefelsäure, womit die Kupfervitriolauflösung angesäuert wird, als Säuren aufgelöst gewesen; die übrigen Bestandtheile des Niederschlages aber sind Verunreinigungen des im Handel vorkommenden Kupfers, welches nach den Versuchen in oben angeführter Tabelle 97,4 Proc. reinen Metalls enthält.

Die Bildung dieses Niederschlags bietet eine höchst interessante Erscheinung dar, indem alle elektro-negativen Körper, welche in dem im Handel vorkommenden Kupfer, so wie auch die, welche in der Kupfervitriolauflösung enthalten sind, an der Anode ausgeschieden werden. Die Anwesenheit des Kupfers und Eisens in dem Niederschlage, welcher sich bei grossen galvanoplastischen Arbeiten bildet, lässt sich sehr leicht dadurch erklären, weil das im Handel vorkommende Kupfer immer Spuren von Eisen enthält und bei dem Gaarmachen einen Theil seines Oxydes auflösen kann. Diese beiden Metalle sind wahrscheinlich daher im Niederschlage geblieben, weil ihre Quantitäten äusserst gering und von den andern Bestandtheilen so stark umhüllt waren, dass die Schwefelsäure auf dieselben nicht wirken konnte. Bemerkenswerth dabei ist noch, dass das Eisen, als elektro-positives Metall, im Verhältniss zum Kupfer sich nicht aus den Kupfervitriolauflösungen, durch die Einwirkung des galvanischen Stromes, ausscheidet, sondern immer constant in einer und derselben Quantität bleibt, wie man es durch die Versuche mit den Auflösungen aus oben angeführter Tabelle ersehen kann. Diese Ausscheidung des Niederschlags, oder besser gesagt Concentrirung der im Kupfer enthaltenen fremden Bestandtheile, bietet ein gutes Mittel dar, um den Grad der Reinheit des Kupfers, der Quantität nach, zu bestimmen. Dazu muss man eine Auflösung von chemisch reinem

Kupfervitriol nehmen und dieselbe mit chemisch reiner Schwefelsäure ansäuern. Aus dem zu untersuchenden Kupfer, z. B. 50 Grm. an Gewicht, wenn es als Anode in die Kette eingeschaltet wird, kann man, mit Hülfe des galvanischen Stromes, alle fremden Bestandtheile auf der Oberfläche ausscheiden. Dieses Gewicht des zu untersuchenden Kupfers wird durch den Verlust im Gewichte der Anode bestimmt, z. B. nach viertägiger Einwirkung des Stromes, wobei das reine Kupfer an der Kathode niedergeschlagen wird und dadurch die Zunahme an Gewicht den Procentgehalt an chemisch reinem Kupfer angiebt. Aus 50 Grm. erhält man schon eine hinlängliche Menge des Niederschlags, um alle Bestandtheile genau quantitativ zu bestimmen, während man dieses Gewicht durchaus nicht zu einer gewöhnlichen Analyse nehmen kann. Schon bei dem grösstmöglichen Gewicht von 5 Grm. bei gewöhnlichen Analysen werden alle Operationen der Untersuchung sehr erschwert, und überdem erhält man aus 5 Grm. Metall kaum 0,2 Grm. fremder Bestandtheile, wenn man annimmt, dass das im Handel vorkommende Kupfer 96 Proc. reines Metall enthält. Bei der Untersuchung jedoch, wie es oben angegeben ist, erhält man aus 50 Grm. fast 2 Grm. fremder Bestandtheile, — eine Quantität, die hinreichend ist, um eine Analyse vorzunehmen.

Der Niederschlag, welcher sich an der Anode bildet, übt einen grossen Einfluss auf den Erfolg der galvanoplastischen Arbeiten in technischer Hinsicht aus, und der oben angeführte Versuch, welcher 48 Stunden dauerte, wobei alle 12 Stunden die Anode gereinigt wurde, gab an galvanischem Kupfer 13,076 Grm., welches sich an der Kathode niederschlug, und wurde in der Absicht gemacht, um auszumitteln, ob das Verhältniss des Kupfers zur Schwefelsäure, bei Einwirkung des Stromes, sich verändert. Ein vergleichender Versuch bei einerlei Umständen, sowohl in Hinsicht der Stärke des Stromes, Geschwindigkeit der Bewegung des Commutators in der Inductionsmaschine, Zusammensetzung der Auflösung, Grösse der Oberfläche der Kathode und Anode, so wie der Entfernung derselben von einander, aber ohne Reinigung der Anoden, gab in Zeit von 72 Stunden 13,357 Grm. galvanischen Kupfers an der Kathode — also fast eben so viel, wie der oben erwähnte Versuch in 48 Stunden Kupfer gab. Der Leitungswiderstand des galvanischen Stromes durch die Bildung

des Niederschlags an der Anode vermindert also die chemische Wirkung im Verhältniss von 2 : 3, d. h. dass man, bei übrigens ganz gleichen Umständen, mit gereinigten Anoden in 2 Tagen eben so viel Kupfer niederschlagen kann, wie mit ungereinigten in 3 Tagen, — ein Verhältniss, welches schon sehr bedeutend ist und noch bedeutender wird, wenn man einen grössern Zeitraum zum Maassstab nimmt.

Endlich führt das Resultat der Untersuchungen dieses Niederschlags zu einem wichtigen Schluss in Betreff der Möglichkeit, auf galvanischem Wege die edlen Metalle aus dem gold- und silberhaltigen, im Handel vorkommenden Kupfer auszuscheiden; bietet eine Methode dar, welche mit der Methode, die zur Scheidung des Goldes vom Silber angewendet wird, wetteifert und dem Bereiche der Technik ein neues Mittel giebt, bei günstigen Umständen die Schätze sich zu Nutzen zu ziehen, welche die Natur, um gleichsam den Menschen zu neuen Forschungen zu reizen und seiner Wissbegierde zu genügen, in ausserordentlich dürftigem Gehalte an verschiedenen Fundorten der Kupfererze zerstreut hat.

LIX.
Ueber die Classification der Mineralien.

Von

Berzelius.

(Aus dessen Jahresberichte über die Fortschritte d. Chemie u. Mineralogie. 26. Jahrgang.)

Naumann hat ein neues Mineralsystem aufgestellt und die Gründe dafür mitgetheilt. Er hält es für entschieden, dass das naturhistorische Classificationsprincip allein nicht mehr dazu hinreicht. Dasselbe gilt in gleicher Art von der Krystallform. Von viel grösserer Wichtigkeit ist die Zusammensetzung. Er äussert: „Es ist immer meine Ueberzeugung gewesen, dass sich die Mineralogie ihren schönsten und wichtigsten Theil raubt und einen Beweis von Dürftigkeit giebt, wenn sie, ihre richtige Stellung

als einen Zweig der Naturgeschichte verkennend und geblendet von der falschen Vorstellung von einem unabhängigen höheren Rang, dem älteren oryktognostischen Vorurtheil folgt und nur äussere Charaktere in Anwendung bringt, als ob nicht *alle Arten* von Eigenschaften ihren Grund in der *Natur* der Mineralien hätten, und als ob einige, gleichwie Zierden, zu ihrer äussern, und andere zu ihrer wesentlichen Constitution gehörten. Weder die verschiedenen Namen derjenigen Wissenschaften, durch deren Beistand wir die Eigenschaften erkennen und bestimmen, noch die grössere oder geringere Gewandtheit, welche als Unterstützung dabei erforderlich ist, mögen wir das Mineral blos zu ritzen, feilen, spalten und brechen, oder auch zu erhitzen, schmelzen und aufzulösen haben, können es rechtfertigen, wenn man ausschliesslich *nur gewisse* Eigenschaften berücksichtigt und andere höchst wichtige übersieht. Diess gilt sowohl für die Classification der Mineralien, als auch für die Bestimmung der Species, und daher muss die chemische Zusammensetzung, als einer von den wesentlichen Leitfaden in jeder Anordnung derselben, auf eine deutliche Weise in Anwendung gezogen werden. Aber dabei dürfen wir nicht vergessen, dass die Idee von *Aehnlichkeit* das hauptsächliche Princip für die Anordnung bleiben muss, in *welcher Art* von Eigenschaften sie auch gesucht werden mag.“

Er erklärt sich also für die Anwendung einer gemischten Grundlage für die Aufstellung, worin die Aehnlichkeit das Hauptprincip und die Zusammensetzung demselben untergeordnet ist.

Die Mineralien müssen ohne alle Rücksicht auf die Krystallform geordnet werden, indem man sie nur in dem Zustande betrachtet, worin sie keine geometrische Form haben, und ihre Aehnlichkeit muss nur in *gewissen physikalischen Eigenschaften* und in den durch die Zusammensetzung repräsentirten *chemischen Charakteren* gesucht werden.

Ein *metallisches Ansehen* (Habitus) macht in diesem System einen wesentlichen Grund für die Zusammenstellung aus, weil es beim ersten Blick erkannt wird. Daher müssen die natürlichen Metalle den Kern oder den innersten Theil des Systems ausmachen, auf deren beiden Seiten die metallähnlichen Mineralien zu stehen kommen, und ausserhalb dieser, beim Beginn und Be-

hluss, bekommen diejenigen ihren Platz, welchen alles metalli-
he Ansehen fehlt.

Das System theilt sich in 16 Classen, jede Classe ist wieder-
n in zwei Ordnungen getheilt, in wasserhaltige und wasserfreie
lineralien, und diese Ordnungen erhalten zuweilen Unterabthei-
ngen, gebildet aus krystallisirten und aus amorphen Mineralien.

Da es hier zu weitläufig werden würde, alle Mineralien in
er Ordnung aufzuzählen, in welche sie Naumann gebracht hat,
o will ich hier nur die 16 Classen anführen:

1. *Oxyd des Wasserstoffs*, wird von Wasser, Schnee und
is ausgemacht.

2. *Hydrolite*, werden von den Säuren der Metalloïde, so wie
on den Sauerstoffsalzen und Haloïdsalzen der Alkalien und Erden,
welche in Wasser auflöslich sind und einen Geschmack auf der
unge erregen, ausgemacht, getheilt in 1) wasserhaltige und 2)
n wasserfreie.

3. *Chalkohydrolite*, bestehen aus den Metallsäuren und den
auerstoff- und Haloïdsalzen der Metalle, welche in Wasser lös-
ich sind und Geschmack besitzen.

4. *Chalkohaloïde*. Sind in Wasser unlöslich, meistens ge-
ärbt, aber von salzartiger Natur, und werden von Sauerstoff-
nd Haloïdsalzen mit metallischem Radical in der Base und häufig
ugleich auch in der Säure gebildet.

5. *Lithohaloïde*. Sind unlöslich in Wasser, meistens farb-
os, haben eine salzartige Natur und werden von Sauerstoff- und
laloïdsalzen mit nicht metallischem Radical in der *vorwaltenden*
Base oder Säure ausgemacht. (Aber es wird bemerkt, dass Silicate,
Aluminate und die Verbindungen der Titansäure, Tantalsäure und
Niobsäure nicht dieser Classe angehören.)

6. *Geolite*, so genannt, weil die meisten dahin gehörenden
Mineralien die Natur von aus Erden zusammengesetzten Steinen
haben. Dahin gehören die Silicate und Aluminate, deren vor-
errschende Basen Alkalien und Erden sind.

7. *Amphoterolite*. Umfassen Silicate und Aluminate, deren
asen im Wesentlichen theils Alkalien und Erden, theils Metall-
xyde sind, und worin häufig und hauptsächlich eine Erde durch
n damit isomorphes Metalloxyd ersetzt ist.

8. *Chalkolite*. Silicate und Aluminate, worin die Base we-

sentlich ein Metalloxyd ist, so wie einige Titanate und Tantalate.

9. *Metalloxyde.* Die Oxyde der schweren Metalle und Verbindungen derselben, welche nicht den Habitus von Salz haben.

10. *Metalle.* Gediegene und Verbindungen derselben unter sich.

11. *Galenoïde* oder Glanze: Sulphureta, Selenieta, Tellureta von Metallen, hauptsächlich von grauer oder schwarzer, selten weisser oder tombackbrauner Farbe, und von einem metallischen Habitus, geschmeidig oder schneidbar. Die Härte erreicht die des Kalkspaths.

12. *Pyritoïde* oder Pyrite: Sulphureta und Arsenieta von Metallen, hauptsächlich von gelber, weisser oder rother, selten grauer oder schwarzer Farbe, von metallischem Habitus, spröde, härter als Kalkspath, zuweilen dem Feldspath nahe kommend.

13. *Cinnabarite* oder Blenden: Schwefelmetalle von nicht metallischem oder vom halbmetallischen Habitus; ausgenommen Manganblende, von Diamant- bis Perlglanz, schneidbar oder etwas spröde; Härte erreicht die des Flussspaths, ihr spec. Gewicht ist ungefähr = 3,4.

14. *Thiolite.* Dahin gehört nur der Schwefel.

15. *Anthracide*, werden von unorganischen Kohlen: Diamant und Graphit, und von Kohlen aus organischen Körpern, Anthracit, Steinkohlen und Braunkohlen, ausgemacht.

16. *Asphaltide*, bestehen aus Erdharzen, Honigstein und oxalsaurem Eisenoxyd.

Dieses System ist ohne Zweifel eben so gut wie jedes andere, auf ein gemischtes Princip errichtete. Aber für mich ist es nicht begreiflich, wie man sich vorstellen kann, dass ein wissenschaftliches Ganzes in systematischer Anordnung entstehen kann, wenn man in dem Principe keine Einheit hat. Sich in einer wissenschaftlichen Aufstellung gleichzeitig von den Grundlagen der Wissenschaft und von Betrachtungen für etwas Anderes, z. B. vorherrschend angenommene Meinungen, Vorurtheile u. s. w., leiten zu lassen, bleibt immer eben so unrichtig, als wenn man sich im gemeinen Leben von dem klar Richtigen und Wahren in den Handlungen durch Betrachtungen jeder beliebigen Art ableiten lassen wollte, und früher oder später kommt eine Zeit, welche das Schiefe in jeder Mitwirkung einsieht und offen missbilligt.

Möge es mir erlaubt sein, hier einige Betrachtungen hinzuzufügen, welche ich beim Aufstellen eines Mineralsystems von Wichtigkeit halte, besonders da die verschiedenen Ansichten über die Grundlage, auf welche ein Mineralsystem fussen muss, noch nicht zu einer gemeinschaftlichen Ueberzeugung ausgeglichen sind, welche von den mehreren, die gewählt werden können, als die richtigste für die Wissenschaft angesehen werden muss. Wir werden also von Zeit zu Zeit noch neue naturhistorische Mineralsysteme erhalten, gegründet, gleichwie in der organischen Naturgeschichte, auf äussere Aehnlichkeiten, geometrische Systeme, gegründet auf die Krystallform, so weit diese reicht, und chemische Systeme, welche auf die Zusammensetzung gegründet sind. Die meisten dieser Systeme haben im Allgemeinen mehr die Anordnung zum Zweck, in welcher sich die Mineralien am zweckmässigsten in einer Sammlung aufstellen lassen, als die Reihenfolge, in welcher sie am besten in einer systematisch wissenschaftlichen Abhandlung über ihre Natur beschrieben werden.

Denkt man sich in den Fall versetzt, wo man einen Anderen in die rationelle Kenntniss von den Producten des Mineralreichs, als ein bestimmtes Lehrgebäude, einführen soll, so ist immer die erste Frage: wodurch kann man bestimmen, was ein Mineral ist? Gewiss brauchen schon jetzt keine Beweise mehr angeführt zu werden, dass diess nicht in der geometrischen Form liegt, auch nicht in der Härte, im spec. Gewicht, in der Farbe u. s. w., weil, wenn alles dieses vollständig bestimmt worden wäre, man dennoch daraus keinen Begriff bekommt, was ein Mineral ist, so lange die Zusammensetzung unbekannt bleibt. Diese ist es also, welche bestimmt, was ein Mineral ist, und daraus scheint ganz ungezwungen zu folgen, dass in einem wissenschaftlichen System die Erzeugnisse des Mineralreichs nach dem, was sie sind, geordnet werden müssen, aber nicht nach ihrem Aussehen. Es wird eine Zeit kommen, wo man Schwierigkeit haben wird, sich einen Begriff davon zu machen, wie einmal eine andere Ansicht über den Grund für die Anordnung der Mineralien angenommen gewesen sein und ihre beharrliche Vertheidiger gehabt haben konnte.

Aber es hat in der That eine Zeit gegeben und diese liegt nicht weit zurück, wo die Mineralogie in nichts Anderem bestand, als in dem Aufsuchen und Sammeln der Producte des Mineralreichs,

in der genauen Beobachtung und Bestimmung ihrer äussern Eigenschaften, so wie in der Bildung von verschiedenen Namen für das, was nicht völlige Aehnlichkeit hatte und für deren Anordnung man dann die Geschlechtsähnlichkeit zu Grunde legte, gleichwie diess in der organischen Naturgeschichte der Fall ist. Dieses war *damals* der einzige Ausweg, den man hatte, um einige Ordnung in die Aufstellung zu bringen, und es war für seine Zeit richtig. Aber selbst in diesem Zeitpuncte, und vor jedem Versuch einer systematischen Anordnung der Mineralien, hatte der Erwerbfleiss gelehrt, aus gewissen Steinen Silber, Kupfer, Zinn, Blei, Eisen u. s. w. auszuziehen, und diese Erfahrungen brachten selbst in die ersten Systeme den Begriff von Eisen-, Blei,- Zinn-, Kupfer- und Silbererzen, welche dann nach den darin enthaltenen Metallen geordnet wurden. Diess war eine Art unbewusster Erkennung, dass die Grundstoffe, welche ein Mineral enthält, den Begriff von dem, was es ist, geben müssen.

Nachdem dann durch Klaproth's und Vauquelin's beharrliche Bemühungen die Zusammensetzung einer so grossen Anzahl von Mineralien bestimmt worden war, dass ein allgemeineres Licht über ihre chemische Natur verbreitet werden konnte, begann auch diese sich immer mehr geltend zu machen, ohne dass diese dennoch in der Aufstellung des Mineralsystems angewandt werden konnte, weil noch so viele Mineralien nicht untersucht worden waren; und in der That sind es erst einige 40 Jahre, dass uns Klaproth mit der damals nicht erwarteten Entdeckung überraschte, dass Kali in Gesteinen enthalten ist und einen bedeutenden Bestandtheil vom Feldspath ausmacht.

Die grossen Mineralogen jener Zeit waren keine Chemiker und brauchten es auch nicht zu sein. Die Meisten, welche in ihren Schulen gebildet wurden, wurden es ebenfalls nicht, wiewohl es anfing sich zu zeigen, dass diese Wissenschaft erforderlich sei, indem sie mit Riesenschritten anfing in die Mineralogie einzugreifen. Es liegt in der Natur des menschlichen Geistes, dass Jene, welche sich ohne Beihülfe der Chemie zu Mineralogen gebildet hatten und worunter sich viele auszeichneten durch eine ausgedehnte Kenntniss von dem Habitus, den Namen und dem Vorkommen der Mineralien, die Mineralogie als unabhängig von einer Wissenschaft halten würden, welche ihnen fast ganz *fremd* war, und dadurch entstand dann ein Kämpfen dagegen, dass

die Mineralogie chemischen Ansichten unterworfen werden sollte. Während dem bildete sich ferner noch eine, wiewohl dünnere Generation von Kämpfern gegen den Einfluss der Chemie in der Mineralogie, als selbstständige Wissenschaft, und es ist klar, dass die Chemie nicht eher als einzige wesentliche Grundlage für die Mineralogie als Wissenschaft angenommen werden wird, als bis diese Vertheidiger der Ansichten der frühern Zeit vom Schauplatze abgetreten sein werden; sondern erst dann, wenn Alle, welche das Studium der Mineralogie unternehmen, von der Nothwendigkeit sicherer und ausgedehnter Kenntnisse in der unorganischen Chemie überzeugt worden sind.

Bekanntlich legte sich die Werner'sche Schule mit einem eigenthümlichen Scharfsinn auf die Beobachtung der äussern Eigenschaften im Allgemeinen. Die darin gebildeten Mineralogen werden niemals den Begriff von der auf jene gegründeten Species, als Hauptsache in der Mineralogie, aufgeben.

Die Hauy'sche Schule hielt sich hauptsächlich an die Krystallformen, und die Fortschritte, welche die Wissenschaft durch die betreffenden Arbeiten Hauy's und seiner Schüler machte, waren in der That zu bewundern. Aber diese waren nicht viel grössere Chemiker als die aus der Werner'schen Schule, wiewohl Hauy offen und so weit es damals möglich war, die Zusammensetzung zugab und als einen von den Gründen für die Classification anwandte.

Die Lehre von den Krystallformen, als ein besonderer Zweig der Wissenschaft, wurde in Folge davon ausgearbeitet, unter dem Namen Krystallographie, und die Krystallformen in eine systematische Aufstellung gebracht. Diese wurde dann in Mohs's Hand die Grundlage für ein Mineralsystem, in welchem die krystallisirten Mineralien in das System der Krystallformen eingepasst wurden, während die amorphen, welche darin nicht untergebracht werden konnten, einen Anhang dazu bildeten. Dadurch suchte Mohs für die Mineralogie eine solche Unabhängigkeit von allem Anderen als geometrischer Form, spec. Gewicht, Härte u. d. Eigenschaften, dass er glaubte erklären zu können, dass jeder Zutritt der Chemie und selbst alles das, was die Form einer Mineralstufe verändert, der Mineralogie als selbstständiger Wissenschaft fremd sei. Sein System gewann Beifall und Anhänger, welche jedoch nicht so weit wie er gingen in der Annahme, dass

die Mineralogie unabhängig von der Chemie sei. Aber diese Grundlage für eine Classification konnte, gleichwie jede andere von der Beschaffenheit, welche es sich zum Vortheil anrechnet, die Kenntniss von dem, was ein Mineral in Rücksicht auf seine Zusammensetzung ist, entbehren zu können, nicht auf eine allgemeine Annahme und auf lange Dauer rechnen, und ihre hauptsächlichste Stütze fiel, als der Stifter von dem Schauplatze abtrat. Man ist jetzt mehr als früher zu der allgemeineren Ueberzeugung gekommen, dass das Princip für die Anordnung der Mineralien, d. h. die Grundlage, welche bestimmt, was sie sind, in der chemischen Zusammensetzung gesucht werden muss.

Vor etwa 30 Jahren machte ich *) dazu einen Versuch, welcher als der erste durchgeführte Versuch in dieser Beziehung anzusehen sein dürfte. Die chemische Znsammensetzung war darin ausschliesslich die Basis für das System, und ich halte jetzt noch diese ausschliessliche Anwendung der Zusammensetzung für die alleinig richtige.

Dieser Versuch veranlasste auf der einen Seite vielen Widerstand und auf der andern halben Beifall, begleitet mit Versuchen zu Verbesserungen, durch Vereinigung der Grundlagen des naturhistorischen Systems mit dem chemischen, und auf diese Weise entstanden die gemischten Mineralsysteme, unter denen jedoch keins das allgemeine Bürgerrecht erlangt hat. Die Mineralogie befindet sich in dieser Hinsicht in einer wahren babylonischen Verwirrung. Fast jeder Verfasser macht sein eignes System, und er wählt dabei Grundlagen, die aus der Zusammensetzung, den Krystallformen und Aehnlichkeiten in den äusseren Eigenschaften gemischt sind, wobei jeder in Folge seiner Gewohnheiten dem einen oder andern davon den Vorzug giebt, zuweilen inconsequent in verschiedenen Theilen des Systems, aber immer mit einem hervorleuchtenden Streben, die Gegenstände, so weit sich diess thun lässt, neben einander zu stellen, welche äussere Aehnlichkeiten besitzen. Dieses Verhältniss wirkt höchst nachtheilig auf das Studium der Mineralogie ein. Man muss sich in Dutzende von ephemeren Systemen und in darauf gegründete ver-

---

*) *Försök att, genom användande af den elektrokemiska teorien och de kemiska proportierna, grundlägga ett rent vetenskapligt system för mineralogien.* Gadelius. *Stockholm.* 1814.

änderte Benennungen einstudiren, und das Uebel verschlimmert sich mit jedem neuen Systemverfasser, welcher auftritt. Vergleicht man, wie ausgebreitet das gründliche Studium der Mineralogie war, als es sich nur zwischen den Systemen von Werner und Hauy theilte, mit dem, was es nachher geworden ist, so zeigt sich deutlich der Einfluss dieser Unzahl von Systemen.

Der Zweck dieser Bemerkungen ist, auf die Nothwendigkeit aufmerksam zu machen, dass sich die Mineralogen über die Gleichheit in der Grundlage für die Aufstellung der Wissenschaft, und, wenn es möglich wäre, über ein allgemein angenommenes und befolgtes Mineralsystem vereinigen. Ein solches mag seine Mangelhaftigkeiten bekommen; ein in jeder Beziehung vollkommenes giebt es nicht. Aber möge man nicht glauben, dass einer Mangelhaftigkeit durch eine totale Umschaffung abgeholfen werde, oder dass sie, einmal bemerkt, nothwendig sogleich beseitigt werden soll. Man sieht häufig Mängel viel früher, als es glückt, Auswege zu ihrer Abhülfe zu finden, und bis dahin muss man doch immer mit der Abhülfe warten, in sofern man nicht blos eine Mangelhaftigkeit durch eine andere ersetzen will.

Ich bin weit entfernt, das von mir versuchte Mineralsystem als ein solches allgemein anzuwendendes vorzuschlagen; es bedarf mehrerer wesentlicher Modificationen; sondern ich will hier Fragen in Betracht ziehen, welche für die Aufstellung eines allgemein anzunehmenden, chemischen Mineralsystems erörtert werden müssen.

Die erste besteht darin, dass nichts Anderes als die Zusammensetzung in der Grundlage für die Anordnung Theil nehmen darf. Dieser Satz ist für die Gegenwart derjenige, welcher am schwierigsten das Bürgerrecht erreichen wird. Die Neigung, unorganische Producte nach denselben Principien wie die organischen zu ordnen, hat so in der Mineralogie Wurzeln geschlagen, dass sie schwierig mit den Wurzeln auszureissen sein wird. Eine Folge davon ist der Werth, welchen man auf den Begriff von dem gelegt hat, was man mineralogische Species nennt. Wenn ich ausspreche, dass in der Mineralogie Nichts vorhanden ist, was dem Begriff von Species entspricht, so habe ich wahrscheinlich alle Mineralogen unserer Zeit gegen mich, weil man es für ein grosses Verdienst hält, wenn ein Verfasser in der Mineralogie wohl bestimmt, was Species ist, ohne es unnöthig zu

mehrere zu theilen oder damit zusammen zu stellen, was nicht dahin gehört, und hierbei macht sich das naturhistorische Princip mehr geltend als das chemische.

Aber was ist es, was man in der Mineralogie zu ordnen hat? Entweder sind es einfache Grundstoffe oder unorganische chemische Verbindungen derselben. Was ist es, was ihre Identität oder ihre Nichtidentität bestimmt? Die Bestandtheile und die verschiedenen chemischen Proportionen, nach welchen sie sich verbunden haben. Eine Abweichung in der Art der Bestandtheile hebt, gleichwie die in ihren bestimmten relativen Proportionen, die Identität auf. Darüber kann kein Zweifel entstehen. Aber schlägt man, in welcher Mineralogie man will, z. B. Augit, Hornblende, Granat, Glimmer u. s. w. auf, so findet man wohl bestimmte Species, worin die Art der Zusammensetzung gleichartig, aber worin die Bestandtheile häufig sehr verschieden sind, so dass man in dem System Körper als einerlei Species betrachtet, welche nicht chemisch identisch sind. Je genauer wir mit der Chemie bekannt geworden sind, desto mehr haben wir die Erfahrung gemacht, dass eine gleiche Zusammensetzungsart die Aehnlichkeit in der geometrischen Form und den übrigen äussern Eigenschaften bestimmt, aber gleiche Zusammensetzungsarten verschiedener Grundstoffe zu einer einzigen Species zu vereinigen, gehört zu einem der grössten Missgriffe, welche gethan werden können. Oder sollte es in der Mineralogie richtig sein aus dem krystallisirten arseniksauren und phosphorsauren Natron (im Fall sie im Mineralreiche vorkämen) einerlei Species zu machen, weil sie nicht durch einerlei Form und einerlei äussern Eigenschaften unterschieden werden können? So lange der naturhistorische Begriff von Species in der Mineralogie festgehalten wird, wird eine solche Verwirrung niemals aufhören. Die unorganische Natur ist in allen Beziehungen so vollständig von der organischen verschieden, dass bis zum Schatten der letzteren die Classification aus der ersteren weggenommen werden muss. Ich sehe sehr wohl ein, dass ich dieses noch zu frühzeitig geäussert habe, um Gehör zu finden, aber einmal muss man doch anfangen, die Aufmerksamkeit nach dieser Seite zu richten, besonders da die Chemie früher oder später ihr ausschliessliches Recht geltend machen wird, die in der unorganischen Natur vorkommenden Verbindungen zu ordnen.

Das chemische Mineralsystem, welches einmal allgemein befolgt werden kann, ist noch aufzustellen. Wenn das Mineralsystem eine wissenschaftlich chemische Aufstellung wird, so ist es klar, dass die Ordnung, welche bei der Abhandlung der Hauptwissenschaft selbst befolgt wird, auch die Grundlage für die der natürlichen unorganischen chemischen Verbindungen sein kann, und dass man eben so viele chemische Mineralsysteme erhalten kann, als man verschiedene Aufstellungsarten für das Lehrgebäude der Chemie von verschiedenen Verfassern hat. Aber wenn man die Mineralogie als einen abgesonderten Wissenschaftstheil betrachtet, so zeigt es sich bald, dass eine Ordnung, welche sehr gut sein kann, um die Grundlehren der Chemie nach einander aufzustellen, keineswegs die zweckmässigste Ordnung ist, in welcher die natürlichen Verbindungen der unorganischen Chemie zusammengestellt werden müssen, und dass also die letztere in einem grösseren oder geringeren Grade von der ersteren abweichend sein kann; und dagegen kann die zum Aufstellungsprincip für ein Mineralsystem am besten passende wenig zweckmässig zur Anwendung für eine Arbeit über die Chemie im Ganzen sein.

Die Gegenstände der Mineralogie theilen sich in rein unorganische und in solche, welche einmal organische gewesen sind. Für die ersteren muss das chemische Princip ausschliesslich angewandt werden. Für die letzteren ist das naturhistorische anwendbarer als das chemische.

Die unorganische Abtheilung ist bis zu dem Grade die grössere, dass die ehedem organische wenig mehr bedeutet als ein Anhang dazu. Die unorganischen Gegenstände theilen sich in einfache und in zusammengesetzte.

Wiewohl sehr wenig Grundstoffe isolirt im Mineralreiche vorkommen, so muss doch von allen derselben eine für das Mineralsystem berechnete systematische Aufstellung gemacht werden, worauf dann die Anordnung in der Aufstellung der Verbindungen in dem Mineralsystem beruht.

Bei dieser Anordnung der Grundstoffe dient jede Eintheilung derselben in besondere Gruppen zu keinem für das Mineralsystem anwendbaren Endzweck. Ihre Eintheilung in Metalle und Metalloïde, und das Zusammenfassen gewisser von den letzteren in Basenbilder (*Elementa amphogenia*) und Salzbilder (E. halogenia)

muss als etwas aus der Chemie bereits Bekanntes vorausgesetzt werden. Für das Mineralsystem braucht nur die Ordnung gemacht zu werden, in welcher sie auf einander folgen müssen, und diese Ordnung gehört auf keine andere Weise zu dem Mineralsystem denn nur als Plan.

Diese Ordnung wird immer am vortheilhaftesten, wenn man sie mit den elektro-positivsten beginnt und mit den elektro-negativsten schliesst, indem man sie auf einander folgen lässt ungefähr in dem Maasse, als die elektro-chemische Natur ihrer Oxyde allmählig weniger elektro-positiv wird. Dass in einer solchen Anordnung Unsicherheiten über den richtigen Platz vieler Körper vor oder nach einander entstehen, ist aus der Chemie bekannt, und es kann hier durch nichts Anderes abgeholfen werden, als durch eine höhere Kenntniss, zu welcher wir noch nicht gekommen sind. Für sie muss also die Ordnung als eine *Uebereinkunft* (conventionell) gelten, bis die Zeit gekommen ist, wo sie völlig *rationell* werden kann.

Als eine solche elektro-chemische, conventionelle Anordnung der Grundstoffe will ich folgende vorschlagen:

Kalium.	Didymium.	Rhodium.	Vanadium.
Natrium.	Uran.	Ruthenium.	Chrom.
Lithium.	Mangan.	Iridium.	Tellur.
Ammonium.	Eisen.	Platin.	Antimon.
Baryum.	Nickel.	Osmium.	Arsenik.
Strontium.	Kobalt.	Gold.	Phosphor.
Calcium.	Zink.	Wasserstoff.	Stickstoff.
Maguesium.	Cadmium.	Kiesel.	Selen.
Yttrium.	Zinn.	Kohlenstoff.	Schwefel.
Beryllium.	Blei.	Bor.	Sauerstoff.
Aluminium.	Wismuth.	Titan.	Jod.
Zirconium.	Kupfer.	Tantal.	Brom.
Thorium.	Quecksilber.	Niobium.	Chlor.
Cerium.	Silber.	Wolfram.	Fluor.
Lanthanium.	Palladium.	Molybdän.	

Ist diese, oder vielleicht eine andere noch bequemere und zugleich richtigere durch Uebereinkunft festgestellt, so ist das Mineralsystem auf den Grund derselben leicht aufzubauen, und es kann dann folgende Ordnungen enthalten:

1. Die *Grundstoffe*, aufgestellt in der Ordnung, wie sie die obige Uebersicht darstellt.

2. *Verbindungen der Metalle mit Metallen*, aufgeführt in der Ordnung, dass die Verbindung bei dem Metall aufgestellt wird, welches in der Uebersicht dem andern nachsteht, die binäre Verbindung zuerst und darauf die Verbindungen davon wiederum mit einem anderen binären, wenn solche existiren, mit einem der auf der Uebersicht vorhergehenden Metalle.

3. *Verbindungen der Grundstoffe mit Basenbildern (E. amphogenia):* Selenieta, Sulfureta, Oxyda, mit Beobachtung derselben Grundordnung nach der Hauptübersicht.

4. *Verbindungen der Grundstoffe mit Salzbildern*, Haloïdsalze in einer ähnlichen Ordnung, und nach einem jeden besondern Salze die natürlichen Verbindungen, welche davon mit Wasser, mit dem Oxyd des Radicals und mit andern Haloïdsalzen existiren.

5. *Verbindungen von basischen Oxyden mit elektro-negativen Oxyden oder Säuren:* Hydrate, Silicate, Carbonate (worauf das einzige natürliche Oxalat und Mellithat, welche wir kennen, folgen kann), Borate, Titanate, Tantalate, Niobate, Wolframiate, Molybdate, Vanadiate, Chromate, Antimoniate, Arseniate, Phosphate, Nitrate und Sulphate, so wie die Verbindungen derselben mit Wasser unmittelbar nach dem wasserfreien Salze und darauf die basischen Verbindungen derselben, wasserfrei und wasserhaltig, und nun ihre Doppelsalze mit Haloïdsalzen und Sauerstoffsalzen aller der auf der Uebersicht vorher vorkommenden Metalle, in der Ordnung, wie das Radical der Base in dem hinzugekommenen Salze auf der Uebersicht aufgeführt ist.

Man dürfte hierbei die Bemerkung machen, dass dieses einfach und natürlich aussehe, aber bei der Ausführung nichts desto weniger grosse Schwierigkeiten darbiete, von denen man bald erkennt, dass sie sich nicht hinwegräumen lassen. Sollte man wohl aus Diamant, Graphit und Holzkohle, oder aus Rutil, Brookit und Anatas, oder aus Kalkspath und Arragonit einerlei Species machen, worauf wohl kein eigentlicher Mineralog eingehen will? Hierbei bemerke ich wiederum, dass es unter den unorganischen Gegenständen des Mineralreichs nichts giebt, mit dem vergleichbar, was die Naturgeschichte unter Species versteht, und dass dieser aus der letzteren entlehnte Begriff auf unorganische Körper durchaus unanwendbar ist und aus ihrer *wissenschaftlichen*

Behandlung ganz ausgeschlossen werden muss. Man hat es hier nur mit Grundstoffen und den unorganischen Verbindungen derselben zu thun. Diese sind es, welche wissenschaftlich geordnet werden sollen.

Aber die Grundstoffe haben ihre allotropischen Modificationen und die Verbindungen haben ihre oft von jenen abhängigen, isomerischen Modificationen. Bei jedem Grundstoffe oder bei jeder Verbindung, welche mehrere Modificationen haben, müssen diese zusammengestellt werden unter den für sie angenommenen empirischen Namen, und in der Wissenschaft werden sie ihrer Verschiedenheit nach in den physikalischen und chemischen Eigenschaften beschrieben. Dadurch, dass man die für die unorganische Natur unzulässigen Benennungen der organischen mit den für sie völlig richtig anwendbaren chemischen vertauscht, ist diese Schwierigkeit hinweggeräumt.

Aber, fragt man, wie soll man mit den isomorphen Substitutionen verfahren? Die erste Bedingung dabei ist, dass man sie nicht zu einer sogenannten Species zusammenwirft, so wie diess jetzt geschieht, weil diess nichts Anderes bedeutet, als sich eine Schwierigkeit oder richtiger Unrichtigkeit verheimlichen, wobei man sich nicht darum kümmert, sie zu überwinden zu suchen. Derjenige, welcher unter Augit als dieselbe Species $C\,S_2 + MS_2$ (ich bediene mich nur der mineralogischen Silicatformeln wegen der Leichtigkeit, mit welcher sie augenblicklich verstanden werden) und $CS_2 + fS_2$ aufführt, begeht denselben Fehler wie der, welcher aus schwefelsaurer Kali-Talkerde und schwefelsaurem Kali-Eisenoxydul einerlei Salz machen wollte, weil sie einerlei Krystallform haben. Niemand würde das Letztere für richtig ansehen, aber auch mit allem diesen einen Umstand eingeräumt haben, nach welchem das Erstere unrichtig ist.

Aber, sagt man, die Talkerde im Augit ist häufig nicht ganz durch Eisenoxydul substituirt, wohin soll die Verbindung dann gestellt werden? Es ist ja doch ein Talkerdedoppelsalz, worin mehr oder weniger Talkerde durch eine andere Basis substituirt ist. Sie können und müssen dann unter $CS_2 + MS_2$ zusammengestellt werden. — Lassen wir uns nicht irre führen durch den Ausdruck *substituirt;* er hat blos Bezug auf die Erklärung der ähnlichen Beschaffenheit in der Krystallform, welche durch diesen Ausdruck beim Beginn der Darstellung der Isomorphie leichter

verstanden wurde. Der richtige wissenschaftliche Begriff davon liegt nicht in der Idee von der Substitution, sondern darin, dass isomorphe Körper, in ungleichen Verhältnissen zusammengemengt, zusammen krystallisiren, ohne Rücksicht auf chemische Verbindung nach bestimmten Atomzahlen. $CS_2 + {}^{M}_{f}S_2$ ist also eine Zusammenkrystallisirung von $CS_2 + MS_2$ mit $CS_2 + fS_2$ und muss bei der von den Basen aufgestellt werden (hier Eisenoxydul), welche zufolge des Grundplans zuletzt kommt. Es beruht natürlicherweise auf individuellem Urtheil, solche geringe Quantitäten unberücksichtigt zu lassen, die nur als in allen Mineralien vorkommende fremde Einmengungen anzusehen sind.

Es giebt schwarze Augite, welche Thonerde und vielleicht auch Eisenoxyd enthalten, die darin die Rolle der Kieselsäure spielen. Auch diese findet man gewöhnlich in der bunten Species von Augit. Sie sind jedoch Zusammenkrystallisirungen von Silicat und Aluminat, welche mehr als viele andere den Beweis darbieten, wie falsch es ist, aus so vielen, in der Zusammensetzung ähnlichen, aber in den Bestandtheilen so höchst verschiedenen chemischen Verbindungen eine Species zu machen. Sie müssen als Zusammenkrystallisirungen von Silicat mit Aluminat angesehen werden.

Viele Mineralogen werden es ohne Zweifel als eine Lächerlichkeit betrachten, dass man die Augite an mehrere Orte in dem Mineralsystem stellen soll. Aber wir classificiren nicht Formen, sondern Verbindungen, und da gleiche Verbindungsarten zwischen ungleichen Grundstoffen häufig gleiche Krystallformen bekommen, so ist es klar, dass diese Krystallformen an mehreren Stellen wieder vorkommen müssen, und diess gilt nicht blos für die Form des Augits, sondern auch für mehrere andere Krystallformen. Wenn diese Gründe in der Aufstellung des chemischen Mineralsystems befolgt werden, so bin ich überzeugt, dass sich in den Einzelheiten wenig Schwierigkeiten zeigen werden.

LX.

Darstellung der unterchlorigen Säure.

Williamson verfährt dabei so, dass er eine Auflösung von schwefelsaurem Natron mit Chlor bei der gewöhnlichen Temperatur sättigt. Die Flüssigkeit färbt sich nicht durch das Chlor und stellt nach der Sättigung ein Gemenge von saurem schwefelsaurem Natron, Chlornatrium und freier unterchloriger Säure dar. Unterwirft man dieses der Destillation, so entweicht die letztere, und zwar sind die zuerst übergehenden Portionen die concentrirtesten.

Die Flüssigkeit, welche man erhält, besitzt im hohen Maasse oxydirende Eigenschaften und übertrifft die Salpetersäure darin bedeutend, so dass sie ohne Zweifel Anwendung in den Gewerben und im Laboratorium finden wird. — Auch zum Bleichen kann sie mit Vortheil angewandt werden, namentlich da sie sich, selbst concentrirt, lange unzersetzt aufbewahren lässt. — Das rückständige Salz in der Retorte kann durch weiteres Erhitzen wieder in schwefelsaures Natron verwandelt werden. Es entweicht dabei Chlorwasserstoffsäure, welche man auffangen kann.

LXI.

Stärke aus Reis

wird in England nach einem dort patentirten Verfahren gewonnen, indem man den Reis mit kaustischem Natron macerirt. Die Stärke stellt kleine prismatische Nadeln von ausgezeichneter Weisse dar. Durch das Mikroskop geprüft, erscheint sie in regelmässigen kleinen, durchsichtigen Körnchen. Nach Lassaigne's Verfahren mittelst Kalium auf Stickstoff geprüft, fand sich keine Spur davon darin. Die stickstoffhaltige Substanz ist gänzlich im Natron ge-

löst; daraus durch Säuren gefällt, bildet sie graue, nicht zusammenhängende Flocken; sie gleichen mehr dem Eiweiss als dem Kleber. Man könnte sie in grossen Fabriken als Düngerzusatz benutzen. (Lassaigne im *Journ. de Chim. méd.* 1846. 4.)

LXII.

Verunreinigungen und Verfälschungen des Jods und Jodkaliums

sind bei dem hohen jetzigen Preise desselben nicht ganz selten. Righini fand in einem verdächtigen Producte eine Quantität Graphit und gegen 25 Proc. Chlorcalcium. Diesem letzteren verdankt das Jod die häufig vorkommende Eigenschaft, sehr viel Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen. (*Journ. de Chim. méd.* 1846. 36.)

Jodkalium kommt jetzt zuweilen mit Bromkalium verfälscht in den Handel. Man erkennt diess an seiner schweren Löslichkeit in Wasser und Alkohol. Jenes bedarf nur $\frac{3}{4}$ Theile Wasser und 6 Theile Alkohol von 33° Cart., dieses mehr als zwei Theile Wasser und ist in Alkohol fast unlöslich. Das Verhalten der wässrigen Lösung zu Quecksilberchlorid zeigt bald die Gegenwart des Broms an. Ohne dieses erhält man bei der Vermischung zuerst bekanntlich einen orangefarbenen Niederschlag, der anfangs verschwindet, dann mit rother Farbe bleibend wird; bei Gegenwart von Brom wird er glättegelb und bleibt auch so, ohne roth zu werden. (Guibourt im *Journ. de Chim. méd.* 1846. 79.)

LXIII.

Ammoniakgehalt des Gletschereises.

Horsford prüfte (Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LIX, Hft. 1, S. 113) das Eis eines Gletschers auf seinen Ammoniakgehalt. Am 22. Septbr. 1845 wurde ein Stück Eis vom Fusse des Glacier de Boisson, eines der beiden Enden des Mer de glace, aufgenommen und, mit Kochsalz in Tücher gepackt, nach Genf gebracht. Nach gehöriger Reinigung von dem Salze wurde das Eis geschmolzen, mit etwas Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt und darauf eingedampft und diese Flüssigkeit mit nach Giessen genommen. Die Untersuchung ergab einen Gehalt von einem Milliontheil Ammoniak vom Gewichte des Eises.

LXIV.

Ueber eine neue Methode, das Gold auf nassem Wege zu bestimmen.

Von

O. Henry.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. Janv.* 1847. *III. Série, p.* 5.)

Den Vorgang bei der Vergoldung nach dem Elkington'schen Verfahren hat Hr. Barral so erklärt, dass das Goldchlorid $Cl_3 Au_2$, sobald es mit zweifach- oder anderthalb-kohlensaurem Kali bei Gegenwart von Kupfer in Berührung kommt, sich entweder in Chlorür $Cl Au_2$ oder in $Cl_2 Au_2$ verwandeln soll, welche Chlorverbindungen dann ihr Chlor an das Kupfer abtreten und somit das Gold an die zu vergoldenden Gegenstände absetzen. Das Kali nimmt dann je nach der Natur der Chlorverbindung Cl_2 oder Cl auf und bildet hierdurch ein oder zwei Aequivalente Chlorkalium, unterchlorigsaures und chlorsaures Kali. Die Kohlensäure wird frei und kommt dabei weiter nicht in's Spiel.

Es ist möglich, dass der Zusatz eines leicht zersetzbaren Alkalisalzes, dessen Säure auf das Gold nicht einwirkt, zu dem Goldchlorid $Au_2 Cl_3$, die Fällung des Goldes erleichtere, indem es dem frei werdenden Chlor eine Base darbietet, womit dieses sich verbinden kann.

Uebrigens ist die Wahl solcher Salze hierbei nicht gleichgültig, man muss bald dieses, bald jenes versuchen und die Concentration des Bades selbst verschieden abändern, um ein gutes Resultat zu erhalten.

Das Princip aber, welches Barral aufstellt, bleibt darum unverändert gültig; mag das Gold als Metallüberzug oder in pulverigem Zustande sich ausscheiden, immer muss eine dem Golde äquivalente Menge Kupfer sich dafür auflösen.

Man muss hiernach vermuthen, dass sich die Menge Gold, welche in einem Bade gelöst ist, durch die Menge des an seine Stelle tretenden Kupfers, wenn man dieses letztere genau bestimmt, ermitteln lasse. Ich glaube, dass durch mein Verfahren, welches auf diesen Principen beruht, sich das Gold, welches sich auf die zu vergoldenden Metalle niederschlägt, sowohl wie das in einem Bade gelöste oder in einer Legirung enthaltene quantitativ bestimmen lasse. Seit zwei Jahren gemeinschaftlich mit den Herren Chevallier und Barral damit beschäftigt, eine grosse Anzahl prüfender Versuche über das Elkington'sche Verfahren des Vergoldens und Versilberns auszuführen, untersuchte ich eine grosse Menge vergoldeter Gegenstände und Bäder, welche zu Vergoldungen gedient hatten, wobei ich mich sehr häufig von der Schwierigkeit, geringe Mengen Gold genau zu bestimmen, überzeugte.

Hierdurch wurde ich darauf geführt, ein Verfahren der Bestimmung des Goldes ausfindig zu machen, welches auf Anwendung von Flüssigkeiten mit bekanntem Gehalte des Prüfungsmittels, wie bei den jetzt so häufig angewandten Methoden der Metallbestimmungen auf nassem Wege, beruht.

Man kann nun, wenn man das Gold eines vergoldeten Körpers bestimmen soll, auf folgende Weise verfahren.

Man behandelt die Vergoldung zuerst mit Salpetersäure, wodurch sich das Kupfer, welches meistens die Hauptmasse ausmacht, löst und das Gold metallisch zurückbleibt. Das Gold löst man in Königswasser, dampft die Lösung fast zur Trockne

und löst den Rückstand von Neuem in Wasser unter Zusatz des 5—6fachen Gewichtes von zweifach-kohlensaurem Kali. Man erhitzt hierauf und giesst die Flüssigkeit in ein Glas mit eingeschliffenem Glasstöpsel und fügt nun fein vertheiltes, durch Wasserstoff reducirtes Kupfer hinzu und schüttelt, bis alles Gold auf dieses Kupfer gefällt ist. Hierauf übersättigt man diese Flüssigkeit in sehr geringem Grade mit Schwefelsäure, um ein wenig ausgefälltes kohlensaures Kupferoxyd in Lösung zu erhalten, und fällt darauf das gelöste Kupfer aus der abfiltrirten Flüssigkeit mit einer bekannten Menge Kaliumeisencyanür. Hierzu verschafft man sich eine Lösung dieses Salzes, welche $\frac{1}{40}$ Kaliumeisencyanür enthält, indem man 1 Grm. desselben in 10 Grm. Wasser löst und darauf noch so viel Wasser zufügt, dass das Gewicht des Ganzen 40 Grm. beträgt, und man bedient sich bei dem Verfahren des Sulphhydrometers von Dupasquier und liest daran die verbrauchte Menge der Flüssigkeit ab.

100 Maasstheile dieser Flüssigkeit von $\frac{1}{40}$ entsprechen dann bei dem genannten Instrumente 0,360 Grm. Kupfer,
oder 0,146 Gold.
Ein Grad des Instrumentes somit 0,0036 Kupfer,
oder 0,00146 Gold.

Will man das in einem Bade enthaltene Gold bestimmen, so muss man die nicht alkalische Flüssigkeit desselben zuerst mit einem Strom von Schwefelwasserstoff ausfällen, den ganzen Niederschlag sammeln, trocknen und ausglühen, hierauf mit Salpetersäure behandeln, das rückständige Gold in Königswasser lösen und wie vorhin verfahren.

Die Schärfe, mit welcher das Kaliumeisencyanür das Kupfer anzeigt, macht dieses Reagens zu diesem Zweck geeignet. Man beschleunigt indessen die Fällung des Kupfereisencyanürs dadurch, dass man in der Flüssigkeit, worin das Kupfer gelöst ist, noch Kochsalz auflöst.

Es wurden zur Prüfung dieses Verfahrens 2 Grm. reinen Kupfers in Salpetersäure aufgelöst; der Ueberschuss der Säure wurde verdampft und der Rückstand in Wasser gelöst. Bei Anwendung des obigen Instruments und der angegebenen Normalflüssigkeit entsprechen 79,2 Maasse der Lösung von Kaliumeisencyanür von $\frac{1}{40}$ Gehalt 0,2 Kupfer und 19,8 derselben 0,05 Kupfer.

Zur Goldprobe wurden 2 Grm. Gold in Königswasser aufgelöst
ıd übrigens, wie oben angegeben, verfahren. Die Goldlösung
ırde dann in mehrere Theile getheilt, von denen A 0,250,
0,150, C 0,100 Grm. Gold enthielt.

	Maasstheile der Normal-flüssigkeit.	Goldgehalt.
erforderte im Mittel	31,3	
zeigte daher einen Goldgehalt von	„	0,2510
erforderte im Mittel	18,7	
zeigte daher	„	0,1503
erforderte	12,5	
entsprechend	„	0,1004

Diese Methode der Goldbestimmung ist, wie diese Versuche
igen, genau, und es zeigen 100 Maasse der Normalflüssigkeit
n $\frac{1}{40}$ Gehalt 0,8045 Gold an. Man muss bei Anwendung die-
s Verfahrens Folgendes beobachten.

1) Muss das fein vertheilte Kupfer, welches man zur Fällung
s Goldes anwendet, frei von Oxyd sein.

2) Muss man prüfen, ob nach der Behandlung der Goldflüs-
gkeit mit diesem fein vertheilten Kupfer das Gold auch wirklich
sgefällt ist, was man mit Hülfe von etwas Schwefeleisen, welches
an zu einem kleinen Theile zu der auf ein Uhrglas gegossenen
lüssigkeit fügt, ermittelt.

3) Muss man die Sättigung der Goldlösung mit Schwefelsäure
hr genau herstellen.

4) Muss man die ganze Operation der Berührung mit Kupfer
wohl, als die der Lösung in zweifach-kohlensaurem Kali mög-
chst prompt bei gelinder Wärme vor sich gehen lassen; und

5) muss man die überhaupt nöthige Vorsicht in Beendigung
es Zusatzes der Normalflüssigkeit durch tropfenweises Zufügen
erselben beobachten.

LXV.

Ueber die Wirkung der Kohle auf Metallsalze und einige vegetabilische Stoffe

ist von F. Weppen (Ann. d. Chemie u. Pharm. Septbr. 1846) eine Untersuchung angestellt worden. Der Vf. untersuchte zunächst, ob eine Kohle, welche zur Fällung eines Metalles bereits gedient hat und damit gleichsam gesättigt ist, noch zur Fällung eines andern dienen könne, auch wenn man eine andere Reihenfolge beobachte als die, in welcher ein Metall das andere niederzuschlagen pflegt.

260 Gran einer zur Fällung von Sublimat gebrauchten Kohle wurden mit einer Auflösung von 5 Gran schwefelsaurem Kupfer in 2½ Unzen Wasser geschüttelt. Die Reaction auf Kupfer mit Schwefelwasserstoff war bald sehr gering, das meiste Kupfer war gefällt, der Rest fiel nieder, nachdem der Flüssigkeit einige Tropfen Ammoniak zugesetzt worden. Die Kohle wurde ausgewaschen, getrocknet und mit einer Lösung von 3 Gran schwefelsaurem Eisenoxydul geschüttelt. Die Eisenreaction war bald verschwunden, neu hinzugefügtes schwefelsaures Eisenoxydul wurde ebenfalls zersetzt. Es konnten nahe 11 Gran schwefelsaures Eisenoxydul auf diese Weise zersetzt werden.

Die Beantwortung der Frage fiel also bejahend aus. Bei Umkehrung der Aufeinanderfolge der Metalle erfolgte die Fällung noch schneller. Die Kohle, welche zur Fällung des schwefelsauren Eisenoxyduls gedient hatte, fällte z. B. fast 4 Gran schwefelsaures Kupferoxyd und die darauf ausgewaschene Kohle wirkte wieder kräftig auf eine Sublimatlösung, obwohl sie bei dem Beginne der Versuche schon ganz mit Quecksilber gesättigt war. Diese quecksilberhaltige Kohle wirkte aber auch wieder auf schwefelsaures Eisenoxydul, von welchem sie noch beinahe 3 Gran niederschlug.

Um zu sehen, ob, wenn eine Doppelzersetzung in der Kohle

vorginge, sich das neu entstandene Salz in der Auflösung befinde, wurden 40 Gr. Knochenkohle mit 10 Gr. schwefelsaurem Eisenoxydul mehrere Tage stehen gelassen. Die gewaschene und getrocknete Kohle wurde mit der Lösung von 10 Gr. Chlorbaryum geschüttelt. In der Kälte ging kein Eisen in die Lösung; wurde aber gekocht, so gab die Lösung eine geringe Eisenreaction.

Bekanntlich schlägt die Kohle viele organische Stoffe, namentlich Bitterstoffe, aus ihren Lösungen nieder, nicht aber Salze mit alkalischer Basis, so dass vielleicht die Kohle zur Nachweisung gewisser Salze in vegetabilischen Extracten dienen könnte. Wermuthextract wurde mit Knochenkohle behandelt. Als die Flüssigkeit ihren bittern Geschmack verloren hatte, wurde filtrirt und abgedampft. Es blieb eine saure Salzmasse zurück, aus der reinere Krystalle durch Abspülen mit Wasser erhalten werden konnten. Es fand sich darin Bernsteinsäure, welche nach Zwenger sich als saures Kalisalz im Wermuth finden soll.

LXVI.

Zusammensetzung der Soolmutterlauge zu Unna.

Dieselbe ist von J. Liebig (Ann. d. Chemie, Septbr. 1846) bestimmt worden. Die Lauge hat das spec. Gewicht 1,3252 und reagirt neutral.

In 100 Theilen wurden gefunden:

Chlorcalcium	21,778
Chlormagnesium	8,862
Brommagnesium	0,1428
Jodmagnesium	0,02323
Kochsalz	2,213
Chlorkalium	0,00992
schwefels. Kalk	1,053
	34,091.

Ausserdem fanden sich unwägbare Spuren von Mangan, Lithium und Ammoniak. In 5000 Pfd. der Lauge findet sich ungefähr 1 Pfund Jod, in 800 Pfund derselben 1 Pfund Brom.

LXVII.

Bestimmung des Ammoniaks im Harn.

De Vry (Ann. d. Chemie, Septbr. 1846) wendet dazu die schwefelsaure Magnesia an. Dieselbe fand sich zur Ammoniakbestimmung sehr geeignet bei einem anomalen ammoniakalischen Harne, bei normalem Harne aber hindert die saure Beschaffenheit die Bildung des phosphorsauren Bittererde-Ammoniaks. Um aber auch hier den Zweck zu erreichen, wird der frisch gelassene Harn mit doppelt-kohlensaurem Natron versetzt, filtrirt und mit schwefelsaurer Magnesia versetzt. Nach einigen Minuten hat sich der bekannte charakteristische Niederschlag gebildet.

LXVIII.

Ueber die Galle.

Von

Mulder.

(Schetk. Onderz. 4. Deel, 1. Stuck, S. 1.)

(Auszug.)

Die sehr ausführliche Untersuchung des Verfassers beginnt mit der Prüfung der Resultate, welche von seinen Vorgängern bereits über diesen Gegenstand bekannt gemacht sind. Die eigenen Untersuchungen desselben schliessen sich an die von Berzelius zunächst an und erstrecken sich hauptsächlich auf das Studium der Zersetzungsproducte der Galle unter verschiedenen Einflüssen. Es ist dabei die Kenntniss der Arbeiten von Berzelius (s. dessen Lehrbuch und die Annalen der Chemie und Pharmacie, 1842), so wie der von Gmelin, Kemp, Theyer und Schlosser u. A. vorausgesetzt, welche übrigens von Platner, Heidelb. 1845, in einer Monographie zusammengestellt sind.

1) *Einwirkung der Salzsäure auf die Galle.*

Die Resultate der folgenden Untersuchungen zeigen, dass die endlichen Zersetzungsproducte, welche aus alter oder frischer Galle durch Einwirkung von Salzsäure in der Wärme entstehen, ausser Fetten, Farbstoffen und Salzen, ein wenig Fleischextract und anderen geringen Beimengungen, im Wesentlichen die drei folgenden sind:

Taurin $C_4 H_{14} N_2 O_6 S_2$,
Ammoniak $N_2 H_6$,
Dyslysin $C_{50} H_{72} O_6$.

Wahrscheinlich sind diese drei Stoffe auch überhaupt die einzigen, welche durch Salzsäure aus der Galle gebildet werden, wie dieses aus folgenden Versuchen hervorzugehen scheint. Lässt man nämlich die Salzsäure nicht so lange einwirken, dass Dyslysin entsteht, so bildet sich nur Taurin, Ammoniak, Fellinsäure und Cholinsäure. Die beiden Säuren aber sind von einer solchen Zusammensetzung, dass sie als $C_{50}\ H_{72}\ O_6 + n H_2 O$ betrachtet werden können; deshalb erzeugt die Salzsäure auch hier nichts Anderes als Taurin, Ammoniak und die Hydrate von $C_{50}\ H_{72}\ O_6$.

Untersucht man frische Galle, so wie man sie aus der Gallenblase genommen hat, so findet man darin Taurin, Ammoniak, Fellinsäure und Cholinsäure, also wiederum $C_{50}\ H_{72}\ O_6 + n H_2 O$. Zersetzt man nun denjenigen Theil von frischer Galle, welcher nicht zu diesen aufgezählten Stoffen gehört, durch Salzsäure, so erhält man wiederum nichts Anderes als Taurin, Ammoniak und Dyslysin, oder Fellinsäure und Cholinsäure, je nachdem die Einwirkung längere oder kürzere Zeit gedauert hat. Das ganze Product von frischer Galle ist daher Taurin, Ammoniak und $C_{50}\ H_{72}\ O_6$ mit oder ohne Wasser. Ueberlässt man frische Galle sich selber, so verschwindet ein in derselben vorkommender extractartiger Stoff allmählig immer mehr und mehr und endlich gänzlich. An seiner Stelle treten im gleichen Maasse Taurin, Ammoniak, Dyslysin, Fellinsäure, Fellansäure, Cholansäure und Cholsäure auf, die sich alle auf die Formel $C_{50}\ H_{72}\ O_6$ zurückführen lassen, so dass wir die Formel vom Dyslysin $C_{50} H_{72} O_6$ als Prototyp derselben ansehen können, was sich auch noch daraus ergiebt, dass Fellinsäure, Cholinsäure, Fellansäure, Cholansäure, Cholsäure alle Dyslysin und nichts weiter liefern, wenn sie mit Salzsäure in der Wärme behandelt werden. Verbrennt man frische Galle, welche von Fett und Farbstoff befreit und an Basen gebunden ist, mit Kupferoxyd, so erhält man ein Gemenge, welches sich durch die Bestandtheile von Taurin, Ammoniak und $C_{50} H_{72} O_6 + n Aq$ ausdrücken lässt.

Verbrennt man ältere und endlich auch schon ganz gefaulte Galle, so erhält man dieselben Resultate.

Auf dieses Verhalten ist denn auch der Schluss gestützt, dass der Mutterstoff aller genannten Zersetzungsproducte der Galle, das Bilin, enthalten müsse:

Taurin	C_4	H_{14}	N_2	O_6	S_2
Ammoniak		H_6	N_2		
Dyslysin	C_{50}	H_{72}		O_6	
Wasser		H_2		O,	

wie dieses weiter unten angegeben werden soll.

Das Bilin kann man indessen nicht in einem reinen Zustande erhalten. Man erhält es stets in Verbindung mit einer der genannten Säuren, welche übrigens an und für sich mit Ammoniak verbunden sein kann, indem dieses mit einer der Säuren zugleich aus dem Bilin entstanden ist. Von solchen Verbindungen kann man drei unterscheiden, die eine mit dem Minimum von Bilin, die zweite mit einem Medium und die dritte mit dem Maximum von Bilin.

Die unmittelbar nach ihrer Abscheidung eintretende Metamorphose der Galle, welche ununterbrochen fortgeht, bis endlich nichts mehr vom Bilin übrig bleibt, erzeugt, wie angegeben, auch Ammoniak. Dieses gesellt sich zu dem Natron, und beide erhalten zuerst die Fellinsäure und Cholinsäure und später die Fellansäure und Cholansäure und Cholsäure in Auflösung. Alle diese Säuren sind an und für sich in Wasser schwer löslich, geben aber mit Ammoniak und Natron leichtlösliche Salze. Eine gewisse Menge des Bilins giebt bei seiner Metamorphose stets Ammoniak genug, um die zugleich gebildete Säure zu sättigen. Daher rührt es denn auch, dass diese Säuren in metamorphosirter Galle stets in Auflösung bleiben, die Galle ist aber dann als ein Gemenge von Natron und Ammoniaksalzen anzusehen, aus welchem Essigsäure die Säuren niederschlagen kann. Wenn diese Ansicht richtig ist, so muss auch in jeder frischen Galle, welche Fellinsäure enthält, Ammoniak enthalten sein, denn die Fellinsäure entsteht aus dem Bilin unter Freiwerden von Ammoniak. Es wurde bei allen Untersuchungen über frische Galle Ammoniak gefunden und es enthält die frische Galle daher nicht allein bilifellinsaures Natron, sondern auch das Ammoniaksalz derselben Säure.

Wenn man fellinsaures Ammoniak verdampft, so entweicht ein Theil des Ammoniaks und die Fellinsäure ist nun in dem Wasser unlöslich. Eben so verhält sich frische Galle. Das fellinsaure Ammoniak, das sie enthält und das sich, während man sie abdampft, bildet, verliert beim Abdampfen Ammoniak, und

dadurch wird die Galle in Wasser unauflöslich. Eben dasselbe gilt für die Cholinsäure.

Man sieht hieraus, dass es nicht möglich ist, die Zusammensetzung der Galle in genauen procentischen Zahlen auszudrücken, und dass wir somit von der Galle weder die Zusammensetzung, noch das Aequivalent kennen. Es bleibt zur Ermittelung der Zusammensetzung der Galle nichts weiter übrig, als durch genaue Verfolgung der Zersetzungsproducte mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auf die Zusammensetzung zu schliessen.

Zersetzung der Galle durch Salzsäure.

Trocknet man Ochsengalle ein, löst man sie in Weingeist und entfärbt man sie hierauf mit Kohle, so erhält man sie nach dem Ausziehen der wiederum getrockneten Masse in einem in Wasser nicht mehr ganz löslichen Zustande. Kocht man hiernach den harzähnlichen Stoff einige Male mit Wasser aus, dampft man darauf alle Flüssigkeiten ein und kocht man den Rückstand nochmals mit Salzsäure aus, so scheidet sich nachher noch etwas von dem harzigen Körper aus. In der Flüssigkeit, welche Kochsalz, Ammoniak und Taurin neben Phosphor- und Schwefelsäure enthielt, konnte weiter nichts Anderes in solcher Menge, dass es auf die Zusammensetzung der Galle von Einfluss wäre, entdeckt werden. Es schien sich daher Alles in den harzigen Körper umgewandelt zu haben. Die Untersuchung über die Veränderung der ganzen Galle durch Salzsäure ist wegen des Natrongehaltes immerhin schwierig.

Dieser harzartige Körper konnte nun noch Dyslysin, Fellinsäure und Cholinsäure enthalten. Das Dyslysin ist in kaltem Weingeist unauflöslich, die Cholinsäure und Fellinsäure hingegen sind darin löslich. Von den Säuren bildet nun die erstere ein in Weingeist unlösliches, die letztere dagegen ein auflösliches Barytsalz. Die Fellinsäure ist das erste Zersetzungsproduct; bei längerer Einwirkung von Salzsäure erhält man Cholinsäure und bei noch längerer Dyslysin; alle drei sind verschiedene Hydrate von $C_{50}H_{72}O_6$.

Der harzähnliche Stoff war in Weingeist auch nach dem Abkühlen löslich. Nach Verlauf von drei Stunden war unter Einwirkung der Salzsäure auf Galle noch kein Dyslysin gebildet.

Auch nach Verlauf von 6 Stunden war immer nur erst sehr wenig Dyslysin gebildet, bei 12stündigem Kochen aber blieb ein einigermaassen bedeutender unlöslicher Rückstand.

Es wurde nun der harzartige Stoff, der nach 3stündigem Kochen mit Salzsäure erhalten war, fein gerieben und durch Wasser vollkommen von Salzsäure befreit und mit Ammoniak behandelt. Ein Theil löste sich auf, ein anderer aber blieb ungelöst zurück, lief aber zum Theil mit dem erstern durch's Filter. Nachdem man die Trennung so gut als möglich bewerkstelligt hatte, dampfte man das Aufgelöste (*a*) zur Trockniss. Das Unaufgelöste (*b*) trocknete man ebenfalls und beide sättigte man mit Barytwasser. Der überschüssige Baryt wurde mit Kohlensäure entfernt und hierauf die Lösungen der Salze zur Trockniss abgedampft, um sie nach dem Trocknen mit Weingeist auszuziehen. Von *a* blieb beim Filtriren in der Kälte nichts ungelöst, von *b* auch nur sehr wenig. Die beiden Flüssigkeiten wurden abgedampft; von *a* blieb hierbei ungefähr sechs Mal so viel als von *b* Rückstand, welcher nur fellinsaurer Baryt sein kann. Das in Alkohol Unlösliche musste die Cholsäure und den kohlensauren Baryt enthalten. Es wird mit Salzsäure ausgezogen, der Rückstand hierauf mit Wasser gewaschen, in Weingeist aufgelöst und die Flüssigkeit verdampft. Dieses musste Cholinsäure sein.

Ein anderer Theil von 1 wurde unmittelbar, nachdem er in Weingeist gelöst war, mit Baryt im geringen Ueberschuss versetzt, zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Weingeist ausgezogen und die Flüssigkeit verdunstet. In der Lösung konnte sich wiederum fellinsaurer Baryt befinden. Der ungelöste Rückstand mit Salzsäure, um den Baryt abzuscheiden, behandelt und durch Auflösen in Weingeist von demselben befreit, liefert beim Verdampfen dieser Flüssigkeit Cholinsäure, deren Menge aber nur gering ist.

Als nun die 9 Stunden lang mit Salzsäure gekochte harzige, in Alkohol lösliche Substanz eben so mit Baryt behandelt wurde, fand sich, dass die Menge des fellinsauren Baryts sich vermindert, die des cholinsauren dagegen vermehrt hatte, so dass also eine längere Behandlung mit Salzsäure die zuerst gebildete Fellinsäure in Cholinsäure umsetzt.

Dyslysin.

Unter diesem Namen versteht man einen in kochendem Alkohol unauflöslichen oder schwer löslichen Körper, der bei der genannten Zersetzung von Galle durch Salzsäure gebildet wird und von Berzelius auch in der Galle gefunden wurde. Man muss darunter aber verschiedene Stoffe verstehen. Hat die Einwirkung der Salzsäure nicht lange genug fortgedauert, so erhält man einen allerdings schwer, aber in siedendem Weingeist dennoch löslichen Stoff, der sich beim Erkalten der Lösung aber wieder daraus absetzt. Die Zusammensetzung dieses Körpers zeigt einen grössern Wassergehalt. Hat man die Behandlung mit Salzsäure länger unterhalten, so hat diese Substanz Wasser verloren und wird dann von Weingeist höchst unbedeutend, aber von Aether sehr leicht aufgelöst. Lässt man nun die Einwirkung der Salzsäure noch längere Zeit fortdauern, so wird die erhaltene Substanz auch von Aether nicht mehr aufgelöst. Das Dyslysin ist somit dreigliederig. Das in Aether auflösliche ist $C_{100} H_{146} O_{13}$, das aus kochendem Alkohol abgesetzte ist $C_{100} H_{148} O_{14}$.

Das Dyslysin, welches durch Kochen der entfärbten Galle mit Salzsäure erhalten wurde und in Weingeist unlöslich, in Aether aber löslich war, hatte die folgende Zusammensetzung *a*. Die übrigen beiden Analysen waren mit einem aus Bilin oder dem durch basisch-essigsaures Blei nicht fällbaren Theile der Galle erhalten.

	a.			Atome.	Berechnet.
Kohle	77,12	77,14	77,10	100	77,26
Wasserstoff	9,56	9,22	9,22	146	9,37
Sauerstoff	13,32	13,64	13,68	13	13,37.

In Verbindung mit dem, was in dem Folgenden enthalten ist, ist es wahrscheinlich, dass das in Aether auflösliche Dyslysin $C_{50} H_{72} O_6$ ist.

Die Resultate der Analyse unterscheiden sich von dieser Formel durch ein halbes Aequivalent Wasser, sie geben nämlich $C_{50} H_{72} O_6 + \frac{1}{2}$ Aq. In dem Nachfolgenden ist der Ausdruck $C_{50} H_{72} O_6$ als eine Grundzahl angenommen, um die Uebersicht über die übrigen Stoffe dadurch zu erleichtern.

Das, was aus dem erkalteten Weingeist sich abgesetzt hatte, wurde mit kochendem Alkohol ausgewaschen und war in Weingeist völlig auflöslich.

Hiervon gaben 0,339 Substanz 0,952 Kohlensäure und 0,298 Wasser, oder:

	Gefunden.	Berechnet.
C_{100}	76,68	76,38
H_{148}	9,76	9,39
$O_{12,56}$		14,23.

Diese Resultate entsprechen der Formel:

$$C_{50}\,H_{72}\,O_6 + H_2O.$$

Das Dyslysin muss daher in Zukunft in zwei oder drei Stoffe unterschieden werden:

$$C_{100}\,H_{144}\,O_{12}\ (?),$$
$$C_{100}\,H_{146}\,O_{13},$$
$$C_{100}\,H_{143}\,O_{14}.$$

Man darf indessen nicht jeden aus kochendem Weingeist abgesetzten Stoff für Dyslysin halten. Solcher Absatz ist oft ein Gemenge von Cholinsäure und Dyslysin. Das Dyslysin kann endlich auch noch Taurin enthalten und muss mit Wasser ausgekocht werden, wenn es rein werden soll.

Fellinsäure und Cholinsäure.

Es ist sehr schwierig, diese beiden Säuren in einem reinen Zustande zu erhalten, namentlich sind beide von einander schwer zu trennen. Ausserdem findet man, wenn die Hauptmasse Fellinsäure ist, oft Verunreinigungen durch Taurin. Am besten gelingt die Reinigung der Substanzen dadurch, dass man sie zu feinem Pulver reibt und dieses mit Wasser auswäscht, wobei man, wenn Bilifellinsäure darin vorkommt, stets eine milchige Flüssigkeit erhält, die sich durch Filtriren nicht klären lässt. In diesem Falle muss die Substanz von Neuem ausgekocht werden. Nachdem sie gut mit Wasser ausgewaschen ist, löse man sie in absolutem Weingeist auf und lasse man sie erkalten. Es setzt sich dann Taurin ab. Die Bilifellinsäure aber ist dann immer noch nicht vollkommen abgeschieden und eine harzähnliche Substanz dieser Art kann 70 p. C. Kohlenstoff bei der Verbrennung

liefern, wobei der Schwefel- und Stickstoffgehalt dann immer noch eine Beimengung von Bilin verräth.

Von diesen Körpern wurden bei der Analyse die folgenden Resultate erhalten. Der Theil nämlich von dem harzähnlichen Stoffe, der durch 3stündiges Kochen erhalten wurde und in Alkohol auflöslich war, kann, nachdem er mit Barytwasser zur Trockene eingedampft und mit Alkohol behandelt war, immer noch ein Gemenge von Fellinsäure und Cholinsäure sein und daher nicht zur Bestimmung des Atomgewichtes dienen. Dieses Barytsalz, bei 120° getrocknet, gab von 0,571 Substanz 0,643 schwefelsauren Baryt oder 18,21 p. C. Baryt.

Es gaben ferner 0,787 Grm., worin 0,643 organische Materie enthalten ist, beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 1,714 Kohlensäure und 0,577 Wasser:

	Gefunden.	Berechnet.
C_{100}	72,79	72,24
H_{158}	9,97	9,48
O_{19}	17,24	18,28,

oder:

$$C_{50}\,H_{72}\,O_6 + 3\tfrac{1}{2}\,H_2O.$$

Aus diesem Barytsalze scheidet man durch Salzsäure die organische Materie ab und zieht das Chlorbaryum durch Waschen mit Wasser so lange aus, bis die Substanz beim Verbrennen keine Spur von unverbrennlichen Bestandtheilen mehr hinterlässt. Die reine organische Substanz gab nun von:

I. 0,537 Substanz 1,418 Kohlensäure und 0,468 Wasser.
II. 0,463 „ 1,221 „ „ 0,401 „

Oder:

	I.	II.
Kohlenstoff	72,10	72,01
Wasserstoff	9,68	9,72
Sauerstoff	18,22	18,27.

Diese Substanz war nun ein Gemenge von Fellinsäure und Cholinsäure; im Barytsalze scheint etwas zu wenig Wasser enthalten zu sein, da der Kohlenstoff hier etwas höher ausfiel als in der freien Säure.

Das Barytsalz reinigt man auf folgende Weise: Man löst *es in so wenig* als möglich Weingeist auf und setzt es einige

Tage bei Seite. Es bildet sich während dieser Zeit ein Absatz von cholinsaurem Baryt. Man giesst die alkoholische Lösung klar ab, filtrirt und dampft zur Trockene und erhält schon dem Ansehen nach einen viel reinern fellinsauren Baryt. Nach dem Trocknen bei 130° lieferte dieses gereinigte Salz die folgenden Resultate: 0,837 Substanz gaben 0,130 schwefelsauren Baryt, worin 0,085 Baryt oder 10,15 p. C. enthalten waren. Auch dieses Salz war indessen noch nicht als rein genug zu betrachten, um das Aequivalent des organischen Stoffs in demselben daraus ableiten zu können. 0,720 Substanz, worin 0,647 organische Materie enthalten sind, gaben 1,721 Kohlensäure und 0,580 Wasser. Dieses beträgt in Procenten:

Kohlenstoff	72,63
Wasserstoff	9,96
Sauerstoff	17,41.

Die Zusammensetzung des organischen Stoffes war somit durch diese Ausscheidung aus cholinsaurem Baryt nicht merklich verändert, und es war daher unmöglich, auf solchem Wege eine gute Trennung der beiden Säuren zu erreichen, oder es musste die Fellinsäure sich von der Cholinsäure nur wenig unterscheiden.

Es wurde das harzähnliche Gemenge, welches sich nach 3stündigem Kochen bildete, in überschüssigem Ammoniak in der Wärme aufgelöst und, wenn schon es etwas trübe war, mit salpetersaurem Baryt gefällt und der abfiltrirte Niederschlag mit Wasser ausgewaschen. Hierdurch wird etwas fellinsaurer Baryt aufgelöst. Ist dann noch etwas von Bilifellinsäure darin, so muss sich auch dieses im Waschwasser finden. Der ausgewaschene Niederschlag wurde mit kaltem Weingeist behandelt, backte zusammen und die Flüssigkeit blieb trübe. Diese wurde von dem klebrigen cholinsauren Baryt abgegossen und der Weingeist derselben verdunstet. Der Rückstand musste nun so viel als möglich von Cholinsäure freies fellinsaures Salz enthalten, wiewohl dasselbe immer noch nicht als vollkommen rein zu betrachten ist. Bei 130° getrocknet, gaben 0,677 Substanz 0,089 schwefelsauren Baryt, oder:

Baryt	8,72
Fellinsäure	91,28
	100,00.

0,576, worin 0,526 organische Substanz enthalten sind, gaben 1,406 Kohlensäure und 0,464 Wasser, oder:

Kohlenstoff	72,98
Wasserstoff	9,80
Sauerstoff	17,22.

Um nun die Cholinsäure von der Fellinsäure zu scheiden, wurde der oben angegebene Weg durch Trennung ihrer Barytsalze eingeschlagen. Die Cholinsäure konnte indessen nicht rein genug dargestellt werden, um das Atomgewicht mit ihrer Zusammensetzung in genaue Uebereinstimmung bringen zu können. Es sei daher an diesem Orte nur erwähnt, dass die sogenannte Choloïdinsäure wirklich wenigstens zweigliedrig ist; dass sie mit Ammoniak und Wasser ein auflösliches und ein unauflösliches Salz giebt; dass in den unauflöslichen Salzen von Baryt und Ammoniak eine Säure vorkommt, welche einen grössern Kohlenstoffgehalt hat als die Fellinsäure und einen niederern als Dyslysin; dass sie ferner sehr langsam unter Wasserverlust oder Wasseraufnahme in die eine oder das andere verändert wird, ohne ausserdem etwas Anderes noch zu bilden; dass ferner ihre Zusammensetzung, so wie sie in einem sauren Salze vorkommt, durch die Formel: $C_{100} H_{154} O_{17}$ auszudrücken ist, und dass diese Säure, die Cholinsäure nach Berzelius, im wasserfreien Zustande $C_{50} H_{76} O_{8}$ ist und bei Vergleichung mit dem Dyslysin $C_{50} H_{72} O_{6} + 2 H_2 O$ als Hydrat erscheint.

Während das Atomgewicht der Cholinsäure nun noch immer nicht mit gehöriger Sicherheit ermittelt werden konnte, ist das der Fellinsäure wohl als so ziemlich feststehend zu betrachten. Die Formel derselben ergiebt sich darnach als $C_{50} H_{80} O_{10}$ in den wasserfreien Salzen und $C_{50} H_{80} O_{10} + H_2 O$ im wasserfreien Zustande. Ihre procentischen Zahlen gaben mit den gefundenen folgende Vergleichung:

	Gefunden.	Berechnet.
C_{100}	70,73	70,71
H_{162}	9,78	9,52
O_{21}	19,49	19,77
	100,00	100,00.

Die Formel des Barytsalzes, welche hiernach 8,25 Baryt erfordert, stimmt mit dem Resultate des Versuchs ebenfalls über-

ein, indem 8,19 p. C. desselben erhalten wurden. Die Zusammensetzung dieses Salzes scheint daher mit genügender Gewissheit als $2 (C_{50} H_{80} O_{10}) + H_2O + BaO$ festgestellt zu sein. Hiernach würde die wasserfreie Fellinsäure bei Vergleichung mit dem Dyslysin sein:

$$C_{50} H_{72} O_6 + 4 H_2 O.$$

Es wurde ferner der harzähnliche Körper, welcher 9 Stunden lang mit Salzsäure gekocht war, mit Barytwasser behandelt und eingedampft und das übrig Bleibende mit kaltem Weingeist ausgezogen. Was aufgelöst war, musste fellinsaurer Baryt sein, worin indessen etwas cholinsaurer Baryt enthalten sein konnte. Das fellinsaure Salz wurde bei 130° getrocknet.

0,522 Substanz gaben 0,128 schwefelsauren Baryt, oder:

Baryt	16,09
Fellinsäure	83,91
	100,00.

Es gaben ferner 0,612 Salz, worin 0,514 organische Materie enthalten sind, 1,355 Kohlensäure und 0,445 Wasser.

	Gefunden.	Berechnet.
C_{50}	71,96	71,48
H_{80}	9,60	9,50
O_{10}	18,44	19,02
		100,00.

Diese Formel erfordert 15,5 Baryt und der Versuch ergab, wie oben angegeben, 16,09.

Die Fellinsäure kann daher als $C_{50} H_{80} O_{10}$ betrachtet werden und die Cholinsäure als $C_{50} H_{76} O_8$, wenn schon diese letztere nicht durch die Bestimmung ihres Aequivalentes bestimmt festgestellt wurde.

Geht man nun vom Dyslysin aus, so hat man als empirische Ausdrücke:

Dyslysin	$C_{50} H_{72} O_6 + \frac{1}{2} H_2 O$,
Cholinsäure	$C_{50} H_{72} O_6 + 2 H_2 O$,
Fellinsäure	$C_{50} H_{72} O_6 + 4 H_2 O$,

welche zugleich einen Blick in die Umsetzungsweise der einen Verbindung in die andere gestatten. Diese Formeln bestätigen sich noch durch die Analysen, welche mit den Gemengen dieser Körper *angestellt sind.* Es ist vorhin eins derselben angeführt,

dessen Zusammensetzung $= C_{100} H_{158} O_{19}$ oder $= C_{50} H_{72} O_{6} + 3\frac{1}{2}$ Aq war, die also zwischen der der Fellinsäure und Cholinsäure liegt.

Für dieses Gemenge beider Säuren fand Demarçay (C = 76,437):

				Dumas und Pelouze:
C	73,52	73,30	73,16	73,3
H	9,58	9,51	9,48	9,7
O	16,90	17,19	17,36	17,0

und es ist dessen Choloïdinsäure eben dieses Gemenge von Fellinsäure und Cholinsäure. Berechnet man die Resultate nach dem Atom C = 75,12, so erhält man:

$$\left.\begin{matrix} C_{100} & 72,24 \\ H_{158} & 9,48 \\ O_{19} & 18,28 \end{matrix}\right\} = C_{50} H_{80} O_{10} - \tfrac{1}{2} Aq,$$

also vollkommen dasselbe Resultat, welches oben für das Gemenge von Fellinsäure und Cholinsäure erhalten wurde.

Nach dem Verf. ist es ferner wahrscheinlich, dass die von Theyer und Schlosser durch Oxalsäure erhaltene Säure Fellinsäure war, da die von ihnen erhaltenen Zahlen, wenn man sie mit denen der Formel $C_{50} H_{80} O_{10}$ vergleicht, im Mittel sich derselben nähern. Denn da das Silbersalz und das Bleisalz nicht neutral sein konnten, weil ersteres aus eingedampftem fellinsaurem Ammoniak dargestellt wurde, welches während des Abdampfens Ammoniak verliert, und das letztere durch Wechselzersetzung von Bleiessig mit fellinsaurem Kali bereitet wurde, daher sehr wohl dreibasisch sein konnte, so müssen die gefundenen Atomgewichte, nämlich 6051 für das Silbersalz und 3362 für das Bleisalz, vervielfacht werden.

Berzelius fand, was Verfasser bestätigt, zuerst, dass eine weingeistige Kalilösung das Dyslysin in Cholinsäure und diese in Fellinsäure verwandle. Kocht man eine solche Lösung lange, indem man den Weingeist stets so lange wieder ersetzt, bis alles Dyslysin gelöst ist, verdampft man darauf den Alkohol und fällt man nun mit Salzsäure, so erhält man, wenn man nicht zu lange kocht, Fellinsäure, bei längerem Kochen aber Fellinsäure und Dyslysin. Hiermit ist denn der einfache Zusammenhang unter diesen drei Körpern noch näher angegeben; man sieht, dass die Salzsäure immer mehr und mehr Wasser entzieht, welches das

Alkali wiederherstellt. In Folgendem sind nun die Eigenschaften der untersuchten Stoffe angegeben, um sie mit den von Berzelius angegebenen vergleichen zu können. Keiner dieser drei Stoffe enthält Stickstoff.

Dyslysin. Harzähnlich, weiss und zerreiblich, sehr schwierig in Alkohol, aber gut in Aether löslich, in Wasser unlöslich und geschmacklos. Bei Behandlung mit Kalilauge in der Wärme wird es zuerst in Cholinsäure und dann in Fellinsäure zurückgeführt und es können diese Säuren dann aus der alkalischen Lösung abgeschieden werden. Der innige Zusammenhang zwischen Fellinsäure, Cholinsäure und Dyslysin tritt hier noch besser hervor als bei der Umsetzung von Fellinsäure in Cholinsäure und der von diesen beiden in Dyslysin durch Einwirkung von Salzsäure.

Cholinsäure. Sie ist in viel geringerer Menge in der Galle enthalten als die Fellinsäure, entsteht aus dieser bei starkem Austrocknen und wird durch Kali in weingeistiger Lösung in der Wärme in Fellinsäure zurückgeführt. Sie ist weiss, pulverisirbar, schmilzt wie ein Harz und wird, in heissem Wasser geschmolzen, in Weingeist löslich, aber nicht so leicht als Fellinsäure. In Aether ist sie wenig löslich. Sie ist eine schwache Säure und schmeckt bitter.

Das neutrale Ammoniaksalz verliert beim Trocknen Ammoniak.

Das Barytsalz ist in Wasser unlöslich, in Weingeist beinahe unlöslich, wird aber durch fellinsauren Baryt aufgelöst.

Das Bleisalz ist in Wasser und Weingeist unlöslich. Die Cholinsäure verbindet sich mit Bilin zu Bili-Cholinsäure, welche, wenn viel Bilin darin enthalten ist, in Barytwasser löslich ist.

Fellinsäure. Sie ist weiss, pulverisirbar, von einem bittern Geschmack, schmilzt in kochendem Wasser und ist darin wenig auflöslich; besser löst sie sich in Aether, sehr gut in Weingeist und diese Lösung reagirt sauer. Sie löst sich in Alkalien, und Säuren fällen sie aus diesen Lösungen als einen weissen Niederschlag. In Barytwasser ist sie unlöslich, sie wird darin weich und das Barytsalz selbst löst sich dann in Weingeist auf.

Das Bleisalz ist in Wasser unlöslich. Mit Bilin verbindet sie sich in verschiedenen Verhältnissen und bildet darauf mit Baryt und Bleisalzen in Wasser lösliche Salze.

Cholansäure wurde nicht weiter untersucht.

Fellansäure. Sie ist weiss, pulverisirbar, schmeckt bitter, schmilzt in kochendem Wasser und ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Sie ist in alter Galle vorhanden und bildet mit Alkalien in Wasser auflösliche Salze, eben so mit Baryt und neutralen Bleisalzen. Sie bildet sich leicht aus Fellinsäure.

Cholsäure wurde nicht untersucht.

Es ist bei der Fellinsäure, Cholinsäure und der Fellansäure die Hartnäckigkeit, mit welcher sie den Weingeist zurückhalten, bemerkenswerth. Bei der gewöhnlichen Temperatur lässt sich dieser Weingeistgehalt nicht austreiben, dagegen leicht dadurch, dass man sie längere Zeit in erhöhter Temperatur erhält. Der Weingeist scheint daher mit den Säuren verbunden zu sein und er kann leicht zu Fehlern bei der Analyse Veranlassung geben.

Ganz dasselbe gilt von der Galle und den Salzen jener Säuren selbst; auch sie behalten eine nicht unbedeutende Menge Weingeist zurück, den sie erst bei längerem Erwärmen abgeben.

Verfaulte Galle.

Es wurden 16 Ochsengallen bei warmer Witterung im Monat Juli in flachen Schalen zum Faulen hingestellt. Nach dieser Zeit hatte die Flüssigkeit einen sehr unangenehmen Geruch angenommen. Es wurde die Hälfte abfiltrirt, die andere Hälfte aber noch 6 Wochen weiter faulen gelassen. Der zuerst hinweggenommenen Quantität wurde dann essigsaures Bleioxyd zugefügt, wodurch dann ein körniger, nicht pflasterartiger Niederschlag in grosser Menge, wenigstens in grösserer als bei nicht gefaulter Galle, entstand. Dieser Niederschlag wurde abfiltrirt und demselben basisch-essigsaures Blei hinzugefügt. Ein weisser, hierdurch gebildeter Niederschlag war eben so wenig als der vorhergehende pflasterähnlich. Der durch neutrales essigsaures Blei erhaltene Niederschlag wird in Wasser vertheilt und mit Essigsäure zersetzt. Er geht nun in eine, sehr bald Zusammenhang bekommende Masse über, die harzähnlich und von dunkelbrauner Farbe ist. Mit Wasser geknetet, war dieselbe ganz frei von Blei.

Dieser harzähnliche Stoff wird in Weingeist vollkommen aufgelöst und es kann die braune Farbe, welche die Auflösung hat, durch Kohle ganz entfernt werden. Man verdampft nun den Weingeist und versetzt den Rückstand mit Barytwasser, wodurch der-

selbe grösstentheils aufgelöst wird; zugleich werden dadurch die Fettsäuren entfernt. Es war somit nur wenig Fellinsäure oder Cholinsäure vorhanden. Durch die abfiltrirte helle Auflösung wird nun Kohlensäure hindurchgeleitet, hierauf erwärmt und filtrirt; die Flüssigkeit wird verdampft und der Rückstand bei 140° getrocknet.

In diesem rückständigen Barytsalze war nach der Verbrennung desselben mit Salpeter und kohlensaurem Kali nur eine Spur von Schwefelsäure zu finden. Es war das schwefelhaltige Bilin somit durch die Fäulniss zersetzt und das Barytsalz frei von Bilin.

Dieses Barytsalz gab bei der Verbrennung, nachdem es bei 140° getrocknet war, von:

1,342 Salz 0,340 schwefelsauren Baryt,
0,790 „ 0,204 „ „

oder:

			Im Mittel.
Baryt	16,62	16,96	16,79
Gallenstoff	83,38	83,04	83,21
	100,00	100,00	100,00.

0,714, worin 0,594 organischer Materie enthalten sind, gaben 1,524 Kohlensäure und 0,510 Wasser.

0,852, worin 0,709 organischer Materie enthalten sind, gaben 1,803 Kohlensäure und 0,608 Wasser.

1,455, worin 1,211 organischer Stoff, gaben 115 Cb.C. Stickstoff bei 23° und 763,4 Mm. vor dem Versuche, und 129 Cb. C. nach dem Versuche bei 21° und 763,6 Mm. Oder:

			Berechnet.
C_{100}	69,72	69,44	69,25
H_{168}	9,54	9,53	9,68
N_2	1,35	1,35	1,61
O_{21}	19,39	19,68	19,46
	100,00	100,00	100,00.

Dieser Körper ist indessen nicht ganz rein, sondern er scheint ein Uebergang von Fellinsäure in Fellansäure mit Ammoniak und einer Spur Bilin zu sein. Die Rechnung erweist $C_{50} H_{80} O_{10} + N_2 H_3 O + C_{50} H_{80} O_{10} + BaO$. Hiernach

müssten 15,5 p. C. Baryt darin enthalten sein. Ammoniak konnte darin wirklich nachgewiesen, aber es konnte nicht der ganze Stickstoff in Form von Ammoniak ausgetrieben werden. Mit Baryt war die Verbindung nicht erwärmt.

Indessen lernt man so viel durch diesen Körper, dass in der faulenden Galle eine Säure vorkommt, welche zu den Elementen von Dyslysin + Wasser gezählt werden kann und die der Fellinsäure ähnlich, aber doch von ihr verschieden ist. Das Bilin wird hierbei in einen Körper verwandelt, der durch C_{50} H_{72} O_{6} + n Aq kann ausgedrückt werden, und ferner in Ammoniak und Taurin zerlegt. Diese Säure war leicht zu pulvern, in Wasser sehr wenig löslich, sie reagirte sauer und wurde von Alkohol, aber nicht von Aether gelöst. Aus der in Wasser löslichen Barytverbindung wurde sie durch Essigsäure in zusammenhängenden Massen niedergeschlagen und diese wurden bei Siedehitze weicher. Mit Wasser abgewaschen und im Wasserbade geschmolzen, erkaltete sie zu einer harzähnlichen, gesprungenen Masse. Das Barytsalz gab in seiner wässerigen Lösung mit salpetersaurem Silber und neutralem essigsaurem Blei einen gallertartigen Niederschlag, der in Alkohol auflöslich war. Ebenfalls wurde die Flüssigkeit durch schwefelsaures Zinkoxyd, Kupferoxyd und durch Quecksilberchlorid gefällt.

Der aus dem Barytsalze mit Essigsäure abgeschiedene Stoff wird von Kali, Ammoniak, Natron und Kalkwasser und den kohlensauren Alkalien leicht gelöst. Es ist daher keine Cholansäure darin; Fellansäure kann es eben so wenig sein, denn durch Quecksilberchlorid wurde sie ganz aus der Barytverbindung ausgefällt. Cholsäure konnte ebenfalls nicht darin sein, denn ihre Salze mit Blei, Silber und Quecksilber sind sehr löslich. Cholinsäure verhält sich auch anders, denn das Bleisalz jener Säure ist in Alkohol löslich, während cholinsaures Bleioxyd in Weingeist unlöslich ist. Endlich konnte diese Säure auch nicht Fellinsäure sein, denn ihr Barytsalz war in Wasser löslich.

Es konnte nicht mit Sicherheit ausgemittelt werden, ob dieses noch eine sechste, neue Säure war; nur so viel ist gewiss, dass die Menge des Bilins, welche sie noch enthielt, aus ihrem Schwefelgehalte zu urtheilen, nicht wesentlich war. Bilifellinsäure ist es keinenfalls.

So weit es aus dem Verhalten beurtheilt werden konnte, *scheint* diese Säure der Fellansäure sehr nahe zu stehen. Ihr

Stickstoffgehalt, der übrigens ganz als Ammoniak ausgetrieben werden kann, macht es wahrscheinlich, dass Gmelin, der eine stickstoffhaltige Säure unter dem Namen *Cholsäure* beschrieben hat, einen nicht ganz metamorphosirten Stoff untersuchte, welcher zum Theil noch Spuren von Bilin und von Ammoniak enthielt. Nach des Verfassers Erfahrungen sind alle aus Galle dargestellten Säuren stickstofffrei, sobald sie nicht mit Bilin und Taurin verunreinigt sind, oder Ammoniak, welches ebenfalls ein Product der faulenden Galle ist, aufgenommen haben, welches sie sehr festhalten. Barytwasser treibt das Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur aus den sauren Ammoniaksalzen aus, bildet aber dann Ammoniak-Baryt-Doppelsalze.

Die andere Hälfte der faulenden Galle, welche noch 6 Wochen länger der Sommerwärme ausgesetzt gewesen und ganz mit Schimmel überdeckt war, wurde zur Trockniss verdampft, in kaltem Wasser aufgelöst, filtrirt und basisch-essigsaures Bleioxyd hinzugesetzt. Der körnige Niederschlag, welcher dadurch entsteht, wird mit Wasser gehörig ausgeknetet, in Weingeist aufgelöst, filtrirt und nun Schwefelwasserstoff in diese Lösung geleitet; das entstandene Schwefelblei wird abfiltrirt und die Flüssigkeit jetzt mit Kohle entfärbt und verdampft. Es blieb nun ein farbloser Stoff übrig. Dieser wurde mit Aether behandelt, worin er fast ganz löslich war; es blieb dabei eine geringe Menge unzersetzten Bilins in Form einer klebrigen Masse zurück. Die Aetherlösung liess nun beim Verdunsten eine weisse, durchscheinende Masse zurück, welche beim Abreiben mit Wasser in ein weisses Pulver verwandelt wird, welches auf einem Filter mit Wasser gewaschen und dann getrocknet wird. Das Waschwasser setzte nun nach dem Verdampfen noch eine geringe Menge von demselben weissen Pulver ab.

In Barytwasser ist dieser Körper löslich. Leitet man Kohlensäure in diese Lösung, so setzt sich zuerst ein wenig kohlensaurer Baryt ab und bald darauf wird die ganze Masse gallertartig, und wenn man fortfährt, Kohlensäure hindurchströmen zu lassen, so wird ein Theil in Gestalt einer klebrigen Masse auf dem Boden des Gefässes abgesetzt, welche in einem neuen Zusatze von Barytwasser unlöslich ist. Diese klebrige Masse war Bilifellinsäure und die weisse pulverige Substanz daher noch etwas damit verunreinigt.

Nach Entfernung dieser klebrigen Masse wurde die aus der Barytverbindung niedergeschlagene Substanz mit Wasser ausgewaschen und in Kali durch Erwärmen gelöst. Hierauf ward sie wiederum durch Essigsäure niedergeschlagen und gewaschen. Sie stellte nun ein weisses Pulver dar, welches, unter 100° geschmolzen, die folgenden Eigenschaften hatte. Sie enthielt keinen Stickstoff, keinen Schwefel, hinterliess keinen unverbrennlichen Rückstand, verbrannte mit Flamme, nachdem sie zuvor schmolz und sich aufblähte. Nach dem Abkühlen wird die geschmolzene Masse fest und durchscheinend wie ein Harz. In Barytwasser ist sie nur zum Theil löslich und sie hatte somit eine Veränderung erlitten, denn die ursprüngliche Säure war sehr gut in Barytwasser löslich. Bei 130° getrocknet, gab sie vollkommen die Zusammensetzung der wasserfreien Fellinsäure.

0,479 Substanz gaben 1,266 Kohlensäure und 0,426 Wasser.
0,500 „ „ 1,317 „ „ 0,443 „

Oder:

C	72,17	71,92
H	9,86	9,84
O	17,97	18,24.

Die ursprüngliche Säure, welche nicht mit Kali behandelt war, hatte in einem mit ein wenig Fellinsäure verunreinigten Zustande die folgenden Eigenschaften. Sie schmilzt unter 100°, verbrennt mit vielem Rauch und mit Flamme, ohne etwas zu hinterlassen. Die geschmolzene Säure erstarrt zu einer durchsichtigen Masse. In Wasser wurde sie beim Erwärmen nur weich, ohne demselben eine saure Reaction zu ertheilen. In Weingeist und in Aether war sie löslich. Das Barytsalz zur Trockniss verdampft, krystallisirte nicht, sondern trocknete zu einer gummiartigen Masse ein. Eben so das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz. In kohlensaurem Natron löst sie sich durch Wärme allmählig auf. Die Auflösung in Ammoniak wird durch Chlorbaryumlösung gefällt, wie es Berzelius (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 64) angiebt.

Alle Salze mit Alkalien schäumen wie Seifenwasser. In Kalkwasser ist die Säure eben so, wie ihre Verbindung mit Baryt, löslich und Essigsäure fällt sie daraus. Wenn man das neutrale Kalksalz mit Bleiessig versetzt, so entsteht ein reichlicher Nieder-

schlag, eben so durch neutrales essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Zink, Quecksilberchlorid und salpetersaures Silber. Alle diese Niederschläge backen nicht zusammen, sondern sie sind weiss, flockig und werden von Weingeist alle aufgelöst. Mit Ausnahme des einen Umstandes, dass das neutrale Bleisalz unlöslich ist, stimmen alle ihre Eigenschaften mit denen der von Berzelius *Fellansäure* genannten Säure überein. Von der Fellinsäure, Cholinsäure, Cholsäure und Cholansäure ist sie in mehreren Puncten verschieden.

Bei diesem Versuche machte diese Säure, welche wir für Fellansäure halten können, fast die ganze Masse der gefaulten Galle in ihrer Verbindung mit Ammoniak aus. Die Fellinsäure, die Cholinsäure und das Bilin sind verschwunden und aus letzterem haben sich Ammoniak, Taurin und Fellansäure gebildet.

Die Zusammensetzung dieser Säure, welche nicht mit Kali behandelt war und bei 130° geschmolzen und getrocknet wurde, ist in Folgendem gegeben:

0,404 Substanz gaben 1,047 Kohlensäure und 0,36 Wasser.
0,539 „ „ 1,407 „ „ 0,478 „

	Gefunden.	Berechnet.
C_{50}	70,74	71,48
H_{80}	9,90	9,50
O_{10}	19,36	19,02.

Diese Säure wurde nun in verdünntem überschüssigem Ammoniak gelöst und nun mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Es entstand ein weisses flockiges Silbersalz, welches beim Auswaschen zum Theil in Wasser aufgelöst wurde und somit wahrscheinlich nicht neutral war. Bei 110° getrocknet, war das Salz nicht mehr farblos geblieben.

0,748 Salz gaben 0,057 Silber oder 0,061 Silberoxyd.

Silberoxyd	8,16
Fellansäure	91,84
	100,00.

Es gaben ferner 0,632 Salz, worin 0,580 organischer Materie enthalten sind, 1,534 Kohlensäure und 0,516 Wasser.

	Gefunden.	Berechnet.
C_{150}	72,21	71,98
H_{228}	9,81	9,50
O_{29}	17,98	18,52.

Die Formel dieses Salzes ist, dem nachfolgenden Barytsalze analog, folgende:

$$2\ (C_{50}\,H_{78}\,O_9 + H_2\,O) + C_{50}\,H_{78}\,O_9 + Ag\,O.$$

Sie erfordert 8,48 und der Versuch gab 8,16 p. C. Silberoxyd.

Dieselbe Säure wurde nämlich in Barytwasser aufgelöst, darauf Kohlensäure hindurch geleitet, erwärmt, filtrirt und die Flüssigkeit abgedampft. Das bei 130° getrocknete Barytsalz gab von:

0,627 Salz 0,176 schwefelsauren Baryt, worin 0,050 Baryt.

Baryt	8,00
Fellansäure	92,00
	100,00.

Ferner gaben 0,423 Salz, worin 0,389 organische Materie, 1,024 Kohlensäure und 0,337 Wasser.

	Gefunden.	Berechnet.
C_{100}	71,90	72,24
H_{158}	9,63	9,48
O_{19}	18,47	18,28.

Die Berechnung hiernach erfordert 8,4 p. C. Baryt, der Versuch gab 8,1. Hiernach ist die Formel des Barytsalzes:

$$C_{50}\,H_{78}\,O_9 + Ba\,O + C_{50}\,H_{78}\,O_9 + H_2\,O.$$

Die wasserfreie Fellansäure muss daher $C_{50}\,H_{78}\,O_9$ sein und ist also um 1 Aeq. Wasser von Fellinsäure verschieden. Die Resultate dieser Analyse stimmen mit den eines von Gorup-Besanez (Untersuchungen üb. d. Galle, S. 17) ebenfalls aus gefaulter Galle erhaltenen Stoffes ziemlich überein.

Nach Berzelius wird die Fellansäure durch Salzsäure in Dyslysin verwandelt, und auch die so eben abgehandelte Säure geht darin über, ohne etwas in der salzsauren Flüssigkeit übrig zu lassen. Es wurde dieser Gegenstand daher näher geprüft und Dyslysin daraus dargestellt und untersucht.

0,431 desselben gaben 1,202 Kohlensäure und 6,364 Wasser.

Hiernach:

	Gefunden.	Berechnet.
C_{100}	76,38	76,38
H_{148}	9,34	9,39
O_{14}	14,28	14,23
	100,00	100,00.

Lässt man Galle noch länger faulen, so wird eine andere Säure als Hauptstoff gebildet. Die Fellansäure ist verschwunden und es ist eine krystallinische Säure an ihre Stelle getreten, welche nach Berzelius Cholsäure $C_{100} H_{166} O_{22} = 2 (C_{50} H_{72} O_6) + 11$ Aq ist. Es ist dieses dieselbe Säure, welche Demarçay beim Kochen der Galle mit Alkalien erhielt, wofür Dumas und Pelouze die Formel: $C_{42} H_{72} O_{10}$ und Theyer und Schlosser die Formel: $C_{42} H_{76} O_9$ berechnen. Berechnet man die Kohle jetzt nach 75,12, so stimmen die Resultate der Formeln der letzteren Chemiker mit denen von Gorup-Besanez gut überein, und eben sowohl mit der Formel: $2 (C_{50} H_{72} O_6) + 11 H_2O$. In den Salzen ist die Säure wahrscheinlich: $C_{50} H_{72} O_6 + 5 H_2O$.

Welches Aequivalent nun auch die so eben abgehandelte Cholsäure haben mag, so ist Rechenschaft gegeben, wie sich das Bilin umwandelt; es kann völlig in Fellinsäure, Cholinsäure oder Dyslysin (alle in Bezug auf $C_{50} H_{72} O_6 + n$ Aq gleich), Ammoniak und Taurin übergehen, wenn als letztes Product des Verfaulens Cholsäure oder als vorletztes Fellansäure auftreten.

Berzelius hat gezeigt, dass die Cholsäure durch Salzsäure in Dyslysin umgewandelt wird, und es ist damit zugleich dargethan, in welcher nahen Beziehung beide zu einander und zu den übrigen bis jetzt behandelten Stoffen stehen.

Stellen wir nun alle bis jetzt angegebene Resultate zusammen, so finden wir, dass durch Salzsäure und durch Fäulniss aus der Galle folgende Körper gebildet werden:

Taurin, Ammoniak und $C_{50} H_{72} O_6 + n$ Aq.

Unter dieser letzteren Formel sind durch verschiedenen Wassergehalt bedingte Körper begriffen, die durch Wasseraufnahme oder Wasserverlust zum Theil in einander übergeführt werden können. Es sind dieses folgende Körper:

In Aether unlösliches Dyslysin	$C_{50} H_{72} O_6$ (?)
in Alkohol unlösliches Dyslysin	$C_{50} H_{72} O_6 + \frac{1}{2} H_2O$
in kochendem Weingeist lösl. Dyslysin	$C_{50} H_{72} O_6 + H_2O$
Cholinsäure	$C_{50} H_{72} O_6 + 2 H_2O$
Fellansäure	$C_{50} H_{72} O_6 + 3 H_2O$
Fellinsäure	$C_{50} H_{72} O_6 + 4 H_2O$
Cholansäure,	nicht analysirt
Cholsäure	$C_{50} H_{72} O_6 + 5 H_2O$ (?).

Diese Körper, welche die Hauptzersetzungsproducte des Bilins sind, können nun dazu dienen, über die Zusammensetzung desselben selbst weitere Aufschlüsse zu geben. Denn wenn bei seiner Zersetzung niemals etwas Anderes als $C_{50} H_{72} O_{6} + n Aq$, Ammoniak und Taurin entsteht, so muss es auch die Elemente dieser Stoffe enthalten.

Es erklärt sich aus einer solchen Zusammensetzung des Bilins dann auch das Verhalten desselben. In älter werdender Galle nehmen zuerst Fellinsäure und Cholinsäure und Taurin zu, und, indem die Säuren an das mit ihnen entstehende Ammoniak gebunden werden, nimmt die Menge des Bilins ab. Darauf nehmen mit dem Bilin auch weiter die Fellinsäure und Cholinsäure ab und an ihrer Stelle treten Fellansäure und Cholansäure auf. Endlich verschwinden alle bis jetzt genannten Säuren mit dem Bilin und es erscheint die Cholsäure an ihrer Stelle. Alle diese Säuren aber werden durch Salzsäure in Dyslysin verwandelt und das Dyslysin kann durch Kali wieder in Cholinsäure und Fellinsäure zurückgeführt werden. Es ist also nicht zu verkennen, dass der eine Stoff das Material für den andern liefert.

Zersetzung nicht ganz frischer Galle.

Es wurde 3 bis 7 Tage alte Galle im Winter zur Trockene eingedampft und hierauf mit absolutem Weingeist ausgezogen und diese Lösung mit reiner Thierkohle entfärbt. Hierauf wurde der Weingeist fast bis zur Trockene abdestillirt, die zurückbleibende, fast farblose Masse aber mit Aether übergossen. Am andern Morgen hatte sich Alles in eine krystallinische Masse verwandelt; diese wurde nun noch wiederholt mit Aether ausgezogen und hierauf in Wasser gelöst und mit Bleizucker gefällt. Es entstand ein reichlicher Niederschlag, welcher gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Dieses erste Bleisalz wurde nun in einem trockenen Luftstrom bei 120° wasserfrei erhalten und es verlor über 100° viel Wasser. Es war vollkommen weiss, musste aber, wenn auch wenig, doch immer noch etwas Chlorblei und schwefelsaures Blei enthalten.

Die Flüssigkeit, welche vom vorigen Bleisalze, nachdem sie durch Bleizuckerlösung nicht mehr gefällt wurde, abfiltrirt war, wurde nun mit basisch-essigsaurem Blei gefällt. Es entstand wiederum ein reichlicher weisser Niederschlag eines zweiten Blei-

salzes, der ebenfalls sehr schwer zu trocknen war und bei 130° noch nicht vollkommen trocken erhalten werden konnte.

Das erste Bleisalz. Es wurden 0,929 desselben geglüht und das Blei in dem Rückstande durch längeres Erhitzen verbrannt. Das Bleioxyd enthielt auch etwas schwefelsaures und phosphorsaures Blei und wog 0,187.

I. Es gaben nun 1,145 Salz, worin 0,915 organischer Materie enthalten sind, 2,190 Kohlensäure und 0,716 Wasser.

II. 1,045, worin 0,835 organischer Materie enthalten, gaben 2,017 Kohlensäure und 0,664 Wasser.

III. 0,623, worin 0,498 organischer Stoffe enthalten, gaben 44 Cb.C. Stickstoff vor dem Versuche bei 14° und 759,3 Mm., und 60 Cb.C. nach dem Versuche bei 14,25° und 758,2 Mm.

	I.	II.
C	65,35	65,96
H	8,71	8,84
N	3,82	3,82
O S	22,12	21,38.

Das zweite Bleisalz. Es gaben 0,547 Salz nach dem Verbrennen einen Rückstand von 0,187 Bleioxyd mit phosphorsaurem und schwefelsaurem Bleioxyd, frei von metallischem Blei.

I. 0,584 Salz, worin 0,384 organischer Materie enthalten, gaben 0,934 Kohlensäure und 0,316 Wasser.

II. 0,743 Salz, worin 0,489 organischer Materie, gaben 1,200 Kohlensäure und 0,405 Wasser.

III. 0,686 Salz, worin 0,451 organischer Materie, gaben 44 Cb.C. Stickstoff vor dem Versuche bei 12,25° und 747 Mm., und 58 Cb.C. Stickstoff nach dem Versuche bei 12° u. 746,8 Mm., oder:

	I.	II.
Kohlenstoff	66,14	67,01
Wasserstoff	9,14	9,20
Stickstoff	3,66	3,66
Sauerstoff und Schwefel	20,76	20,13.

Was nun den organischen Stoff in dem zweiten Bleisalze anbetrifft, so sieht man einen bedeutenden Unterschied darin, wenn man diese Zusammensetzung mit der der sogenannten Choleïnsäure vergleicht. Das erste Bleisalz ist nicht rein, es

musste die Bleibestimmung ausser den Beimischungen von schwefelsaurem Blei und phosphorsaurem Blei auch noch durch die Verflüchtigung von Chlorblei fehlerhaft werden.

Es wurden nun noch weitere Versuche über Bleisalze aus Galle, welche einige Tage alt, aber niemals älter als 12 Tage war, angestellt. Die Gallen wurden zur Trockene verdampft, in einem Wasserbade mit Weingeist von 30° ausgezogen und darauf mit reiner Thierkohle entfärbt. Da kein absoluter Weingeist angewendet war, so konnte die Flüssigkeit auch nicht farblos erhalten werden. Nachdem sie zu einer dünnen Sirupsdicke eingedampft war, wurde sie mit Aether ausgezogen und hierauf in schwachem Weingeist aufgelöst und mit einer weingeistigen Lösung von Bleizucker versetzt. Der flockige, beinahe weisse Niederschlag war nicht vollkommen weiss zu erhalten, sondern er blieb bernsteingelb, seine Menge war indessen nicht gross.

Die von diesem *ersten*, *aus Weingeistlösung erhaltenen Bleisalze* abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun mit einer wässerigen Lösung von essigsaurem Blei gefällt, wodurch eine grosse Menge eines weissen Niederschlags erhalten wurde. Dieser wurde abfiltrirt, die Flüssigkeit lief nicht klar ab und reagirte sauer. Dieses *zweite*, *durch essigsaures Blei und Wasser gefällte Salz* ist in Weingeist vollkommen löslich.

Zu der durchgelaufenen Flüssigkeit wurde nun basisch-essigsaures Bleioxyd gefügt, und zwar, um eine Beimischung von kohlensaurem Bleioxyd zu verhüten, nur so viel, dass die saure Reaction der Flüssigkeit nicht ganz verschwand. Es entstand dadurch wiederum ein reichlicher Niederschlag, welcher mit Wasser gewaschen wurde. Die Menge dieses *dritten*, *durch basisch-essigsaures Bleioxyd* erhaltenen Salzes betrug nun etwas weniger als die des vorigen Salzes.

Aus der von diesem Salze abfiltrirten Flüssigkeit fällte ein Zusatz von überschüssigem Ammoniak nun nochmals ein Salz, dessen Menge ungefähr $\frac{1}{4}$ von der des letztern betrug. Dieses *vierte*, *durch basisch-essigsaures Bleioxyd und Ammoniak* erhaltene Bleisalz wird eben so wie das vorhergehende an der Luft getrocknet und mit Weingeist behandelt, um basisch-essigsaures Bleioxyd und kohlensaures Bleioxyd abzusondern; die Lösungen werden im Wasserbade eingedampft und in diesem Zustande verbrannt. Aus der nun noch übrigen Flüssigkeit wurde das Natron

der Galle und das hineingebrachte Blei abgeschieden. Es blieben dann noch in dem Rückstande Bilin, Taurin, Glycerin (?) und Extractivstoff.

Die Bereitung des Bleisalzes, welches durch Fällung mit *neutralem essigsaurem Blei und Wasser* dargestellt war, wurde noch modificirt und der zuerst entstehende Niederschlag, von dem nachfolgenden getrennt, aufgesammelt. Es geschah dieses, um zu prüfen, ob in der reinen Galle nur choleïnsaures Natron oder auch noch andere Stoffe vorkämen. Es ergab sich dabei, dass Berzelius's Behauptung, dass die Galle durch basisch-essigsaures Blei nicht vollkommen gefällt werde, ganz richtig sei. Denn nach der Fällung mit neutralem essigsaurem Blei, basisch-essigsaurem Blei und Ammoniak blieb immer noch in der Flüssigkeit eine wesentliche Menge eines mit Blei nicht verbindbaren Stoffes übrig.

Das erste Bleisalz aus Weingeist. Es war, wie oben angegeben, durch eine weingeistige Lösung von Bleizucker aus der alkoholischen Lösung von reiner Galle gefällt. Der hierdurch erhaltene Niederschlag bestand aus den Verbindungen der fetten Säuren in der Galle mit Bleioxyd, aus Chlorblei und schwefelsaurem Blei und enthielt weiter keine organischen Materien aus der Galle. Diese Behandlungsweise hatte den Zweck, die verunreinigenden Beimischungen von den folgenden Verbindungen zu scheiden, so dass diese dadurch reiner erhalten wurden.

Das zweite, durch Bleizucker und Wasser gefällte Salz musste nun noch Spuren von fettsauren Salzen eingemengt enthalten. Folgende Analysen sind mit solcher Substanz und die späteren mit der auch von diesen Beimischungen befreiten Substanz angestellt. Diese Salze sind in Weingeist ganz und gar löslich.

Nach langem Trocknen bei 130° gaben:

I. 0,568 Salz 0,133 von dem mit schwefelsaurem und phosphorsaurem Bleioxyd noch etwas verunreinigten Bleioxyd;

II. 0,587 Salz, worin 0,450 organischer Materie, 1,117 Kohlensäure und 0,366 Wasser;

III. 0,926 Salz anderer Bereitung 0,206 unverbrennlichen Rückstand;

IV. 0,769 desselben Salzes, worin 0,598 organischer Materie, 1,482 *Kohlensäure* und 0,498 Wasser.

Oder:

	a.	*b.*
C	67,78	67,65
H	9,04	9,23.

Es wurden nun noch 0,843 Grm. von einer anderen Bereitung verbrannt, wobei 0,180 Rückstand blieb.

I. 0,659 desselben Salzes, worin 0,518 organischer Materie enthalten waren, gaben 1,306 Kohlensäure und 0,433 Wasser.

II. 0,656 Grm. Substanz, worin 0,516 organischer Materie enthalten waren, gaben 1,300 Kohlensäure und 0,430 Wasser. 1,841, worin 1,448 organischer Materie, gaben 51,5 Cb.C. Stickstoff vor dem Versuch bei 15,3° und 739,5 Mm., und 99 Cb.C. nach dem Versuch bei 18° und 739,5 Mm.

	I.	II.
C	67,65	67,60
H	9,29	9,26
N	3,42	3,42
OS	19,64	19,72.

Die Uebereinstimmung zwischen *a*, einem zuerst abgesetzten Niederschlage, und *b*, einem zuletzt abgesetzten, mit den unter I. und II. angegebenen, von einer ganz anderen Bereitung, ist vollkommen. Sie sind indessen noch nicht völlig reine Bleisalze und enthalten wenigstens fettsaure Salze und einige andere organische Materien in geringen Mengen.

Das Bleisalz, welches nach Abscheidung des vorigen Salzes aus derselben Flüssigkeit mit basisch-essigsaurem Blei gefällt wurde, zeigte folgende Zusammensetzung:

C	66,28	66,66	66,36
H	9,25	9,26	9,25
N	2,89	3,39	3,39
OS	21,58	20,69	21,00.

Das zuletzt aus der Mutterlauge des vorigen Salzes durch einen Ammoniakzusatz gefällte Salz gab folgende Resultate:

	a.	*b.*
C	66,25	65,95
H	9,41	9,31
N	3,50	3,50
OS	20,83	21,24.

Und bei einer andern Bereitung:

C 66,14
H 9,39.

Die hier mitgetheilten Analysen der aufgeführten Salze, welche sämmtlich als unreine zu betrachten sind, sollen nur dazu dienen, zu zeigen, dass der Kohlegehalt hier, wiewohl er des schwierigen Trocknens wegen zu gering ausfallen musste, dennoch höher ist als in manchen früheren Analysen.

Es muss in den vorhin aufgeführten Salzen noch Bilin in Verbindung mit Fellinsäure und Cholinsäure enthalten sein. Es sind nämlich das bilifellinsaure Bleioxyd, das bilicholinsaure Bleioxyd und das fellinsaure Bleioxyd in Weingeist löslich, das cholsaure Blei aber ist darin unlöslich und konnte daher auch nicht mehr in den Salzen vorkommen.

Es wurden hierauf die Bleisalze auf verschiedene Weise durch Auflösen in Weingeist, Filtriren vom Rückstand, Abscheiden der organischen Materien durch Schwefelwasserstoff, Ausziehen der durch Abdampfen der Flüssigkeit trocken erhaltenen Substanz mit Aether, um die Fettsäuren auszuziehen, gereinigt. Die hierauf in kohlensaurem Natron gelösten Säuren wurden nun mit essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag von kohlensaurem Blei und dem gallensauren Salz mit Weingeist ausgezogen und dieses letztere durch Abdampfen der Flüssigkeit erhalten.

Die Analysen dieser Bleisalze ergeben nun, dass in allen reinen Bleisalzen die organische Säure dieselbe sei und dass, je nachdem ihre Natronsalze mit neutralem essigsaurem, basisch-essigsaurem und essigsaurem Bleioxyd mit Ammoniak gefällt waren, Niederschläge entstanden, welche 1 — 1½ — 2 Aeq. Bleioxyd aufgenommen hatten.

Die Menge Natron, 6,53 — 6,68 p. C., welche in der Galle mit der sogenannten Choleïnsäure nach Theyer und Schlosser verbunden ist, hält Mulder für zu gross und giebt dafür die Zahl 5,45 p. C. an, indem er dieselbe nach dem Bleioxydgehalt der Bleisalze von 19,51 p. C. äquivalent berechnet. Der Ueberschuss muss nach ihm von dem Gehalte an kohlensaurem Natron herrühren, der schon von Gmelin nachgewiesen wurde. Auch der Gehalt von 6,30 — 6,95 p. C. Natron in dem künstlich dargestellten choleïnsauren Natron muss durch Beimengung anorganischer Natronsalze zu hoch ausgefallen sein. Uebrigens ist nach

Mulder das Natron nur zum Theil an Choleïnsäure gebunden, weil das Bilin selbst indifferent ist und erst als Zersetzungsproduct diese Säure liefert. Was aus der Galle nicht durch essigsaures Bleioxyd gefällt wird, ist auch nicht an Natron gebunden. Auch fand Verf. wesentliche Mengen kohlensaures Salz in der frischen Galle, welches aber in alter Galle fehlte.

Dadurch, dass die Bleisalze nochmals in heissem Weingeist gelöst wurden, gelang es, noch einen Theil von bilicholinsaurem Blei und cholinsaurem Blei abzuscheiden und darzuthun, dass, wo dieses nicht geschah, die Bleisalze der sogenannten Choleïnsäure hierdurch verunreinigt waren.

Um nun zu prüfen, ob die sogenannte Choleïnsäure, wie Berzelius meint, ein Gemenge von Bilifellinsäure und Bilicholinsäure mit Dyslysin sei, untersuchte Mulder die organische Substanz in den Bleisalzen. Das Dyslysin kann zwar nach seiner Ansicht in diesem Gemenge vorhanden sein, wenn man bei der Behandlung der Galle starke Säuren angewandt hat. Bei unmittelbarer Fällung der Galle mit Bleisalzen ist die Erscheinung des Dyslysins nicht nothwendig. Die in Alkohol vollkommen löslichen Bleisalze der nicht ganz frischen Galle wurden mit überschüssigem Bleioxyd unter Wasser digerirt, und es löst sich ersteres in letzterem dabei auf, denn die abgegossene Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten und wird durch Schwefelwasserstoff reichlich gefällt. Nach dem Abfiltriren des Schwefelbleies fand sich in der abgedampften Flüssigkeit ein organischer Stoff von ganz anderen Eigenschaften. Er schmeckte gar nicht bitter, sondern fast süss, wurde durch basisch-essigsaures Blei nicht gefällt und wurde von Salzsäure wie ursprüngliche Galle in Taurin, Salmiak und Dyslysin zerlegt.

Das überschüssiges Bleioxyd enthaltende Bleisalz wurde nun mit Weingeist ausgekocht und der Weingeist filtrirt und eingedampft. Es schied sich dabei wiederholt kohlensaures Bleioxyd aus. Durch die Flüssigkeit wurde nun Schwefelwasserstoff geleitet und das Schwefelblei abfiltrirt. Die klare Flüssigkeit wurde zur Trockene verdampft und der trockene Rückstand mit Weingeist ausgezogen, wobei Taurin zurückblieb. Die alkoholische Flüssigkeit wurde nun wiederum zur Trockene verdampft und der Rückstand mit Barytwasser gemischt; es entstand ein reichlicher Niederschlag, welcher abfiltrirt wurde.

Dieser Niederschlag war fast ganz in Weingeist löslich und ithin fellinsaurer Baryt. Was unlöslich zurückblieb, gab, mit lzsäure vom kohlensauren Baryt befreit, eine Spur Cholinure.

Aus dem organischen Stoffe, der ursprünglich in Barytwasser nz löslich ist, war also durch Digestion mit Bleioxyd Bilin und urin ausgetreten, und nach diesem Austreten des Bilins und urins war ein beträchtlicher Theil nicht mehr in Barytwasser lich. Es kann somit wohl kein vollkommenerer Beweis von r Anwesenheit des Bilins mit Fellinsäure in dem organischen offe des Bleisalzes und somit von der Zusammengesetztheit der genannten Choleïnsäure geliefert werden. Das Taurin war nicht sprünglich darin, sondern ein Zersetzungsproduct eines Theils s Bilins unter dem Einflusse des Bleioxydes, und das, was frür als Gesammtes sich in Barytwasser löste, war nun in unveradbares Bilin, in Taurin, in Fellinsäure und Cholinsäure gehieden, also in solche Körper, welche meist alle in frischer lle vorkommen. Der im Barytwasser aufgelöst gebliebene Theil usste Bilifellinsäure geblieben sein, auch zeigte sich dieses aus r Analyse. Es gab nämlich die bei 130° getrocknete Subnz:

Baryt	13,93	13,85
Bilifellinsäure	86,07	86,15
	100,00	100,00.

0,841, worin 0,734 organischer Materie, gaben 1,739 Kohsäure und 0,601 Wasser, oder:

Kohlenstoff	65,25
Wasserstoff	9,22.

Die organische Substanz in den Bleisalzen wurde nun abgehieden und durch Behandlung mit Barytwasser gereinigt. Hierrch mussten Schwefelsäure, Phosphorsäure, die fetten Säuren, il ihre Salze in Barytwasser unlöslich sind, und aus demselben unde auch Fellinsäure und Cholinsäure abgeschieden werden. Barytverbindung enthielt 14,32 p. C. Baryt, woraus sich dasbe Atom berechnet wie aus dem früher erwähnten Bleisalze. Elementaranalyse in Verbindung mit der Barytbestimmung erb nun:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{102}	67,31	66,83
H_{172}	9,40	9,33
N_4	3,08	3,00
O_{21}	18,45	19,25
S_1	1,76	1,59
	100,00	100,00.

Sie enthält die Elemente von $4 \times C_{50} H_{78} O_9 + 1$ Aeq. Taurin + 3 Ammoniak. Da diese Substanz bei Behandlung mit Salzsäure nichts als Dyslysin, Taurin und Salmiak giebt, so kann ihre Zusammensetzung mit obigem Ausdruck bezeichnet werden. Sie erhält den Namen *Bilifellinsäure* mit dem Minimum an Bilin und ist dieselbe wie die in den vorhergehenden Bleisalzen; sie konnte auch von derselben nicht sehr verschieden sein, weil durch die Behandlung mit Barytwasser nicht viel Fremdartiges abgeschieden war. Um nun diese Bilifellinsäure rein darzustellen, dampfe man 4 — 6 Tage (im Winter) alte Galle zur Trockene ein, ziehe sie mit Weingeist aus, entfärbe sie mit Thierkohle, dampfe ein, ziehe den Rückstand mit Aether aus, löse ihn in Alkohol und fälle mit essigsaurem Bleioxyd in weingeistiger Lösung, entferne den erhaltenen Niederschlag, füge Wasser, basischessigsaures Bleioxyd und Ammoniak hinzu und wasche den Niederschlag mit Wasser aus. Diesen Niederschlag ziehe man mit Weingeist aus, leite Schwefelwasserstoff hindurch, filtrire, dampfe ab, mische den Rückstand kalt mit Barytwasser, filtrire, leite Kohlensäure in die Lösung, erwärme, filtrire wiederum und dampfe ein oder fälle den Baryt mit Schwefelsäure aus.

Die Galle ist aber durchaus nicht ein Natronsalz der Bilifellinsäure allein, sondern sie enthält noch einen sehr wesentlichen Bestandtheil ausser den geringen Mengen der ihr beigemengten Zersetzungsproducte. Bis jetzt ist nachgewiesen: 1) dass in mit Kohle gereinigter, nicht ganz frischer Galle die *Bilifellinsäure* $C_{102} H_{172} N_4 O_{21}$ S vorkommt; 2) dass diese Säure in der Galle immer eine Beimengung von Fellinsäure und Cholinsäure hat, welche, wenn sie nicht durch Baryt abgeschieden werden, alle Salze verunreinigen; 3) dass mit Kohle behandelte und eingetrocknete Galle, aus welcher manche Verunreinigungen von der Kohle zurückgehalten werden, vorzugsweise nur ein Zer-

setzungsproduct des Bilins, die *Bilifellinsäure*, liefert; 4) dass der durch essigsaures Blei und Ammoniak nicht fällbare Bestandtheil der Galle, welcher unter dem Namen *Bilin* verstanden wird, sehr wesentlich in der Galle ist, in alternder Galle zwar immer mehr abnimmt, aber beliebig in das Zersetzungsproduct der Galle, welches in dem Bleisalze enthalten ist, übergeführt werden kann.

Ganz frische Galle.

Sie kann durch basisch-essigsaures Blei nicht vollkommen gefällt werden, sondern lässt eine bedeutende Menge organischer Materie in Auflösung. Der mit Bleioxyd verbindbare Bestandtheil giebt beim Eintrocknen dieselben Zersetzungsproducte als Bilin mit Salzsäure. Die Untersuchung der frischen Galle wurde in einer ähnlichen Weise als die vorhin angegebene, nämlich durch Behandlung mit essigsaurem Bleioxyd, ausgeführt. Der Verfasser kommt durch diese, bis in's kleinste Detail durchgeführte Untersuchung, die wir nicht ausführlich mittheilen können und deren Hauptgang bereits im Vorhergehenden enthalten ist, zu dem Resultate, dass die frische Galle sehr viel Bilin enthalte, welches zum Theil frei, zum Theil aber an Fellinsäure und Cholinsäure gebunden ist und als Zersetzungsproducte eben diese Säuren, Taurin und Ammoniak liefert, so dass auch durch diese Untersuchung es sich bestätigte, dass das Bilin die Elemente von:

$$N_2 H_6, C_4 H_{14} N_2 O_6 S_2, C_{50} H_{72} O_6 + nAq$$

enthalten müsse.

LXIX.

Ueber das Behenöl.

Von

Mulder.

(*Scheik. Onderz.* 3. *Deel*, 5. *Stuck*, *S.* 545.)

Das stets gefühlte Bedürfniss eines nicht oder wenigstens langsam ranzig werdenden Oeles macht die Bemühungen des Barons von Raders, in den westindischen Colonien eine Pflanze anzubauen, welche ein solches Oel reichlich liefert, sehr schätzens-

werth. Seiner Fürsorge verdankt man es, dass seit dem 1. Jan. 1846 auf Curaçao gegen 20000, auf Bonaire 110000, auf Aruba 18000 unter dem Namen *Kelorboomen* bekannte Bäume angepflanzt wurden, deren Samen ein Oel liefern, welches in der Arzneikunde schon längst statt der Cacaobutter angewandt ist, aber auch seines Nutzens wegen weitere Verwendung verdiente. Das Kilogramm des aus den Samen ausgepressten Oels kostet in Frankreich 20 Francs, wonach man die Nutzbarkeit desselben beurtheilen kann.

Es musste mir daher Freude machen, von Sr. Excell. dem Minister der Colonien mit einer Untersuchung dieses Oels beauftragt zu werden, und ich theile in Folgendem Einiges darüber mit, was dazu dienen kann, dasselbe unter uns bekannter zu machen, als es bis jetzt ist.

Die Pflanze kommt unter dem Namen *Hyperanthera Moringa Vahl*, *Guilandina Moringa Linn.*, *Anoma Morunga Laur.*, *Moringa Zeylanica Lam.*, *Moringa oleifera Lam.*, *Moringa nux Behen Desf.*, *Moringa pterygosperma Gärtn.*, *Decandr. Monog. Leguminios.* vor und ist ein in Syrien, Aegypten, Malabar, auf Ceylon und in vielen Gegenden von Amerika wachsender Baum. Er wird sehr hoch, hat einen glatten Stamm und doppeltgefiederte Blätter und trägt $1\frac{1}{2}$ Fuss lange dreiseitige Hülsen, worin sich eine weiche Substanz und dreikantige graue Samen von der Grösse einer Haselnuss finden. Die Samen sind nicht geflügelt und mit einer grauen, dünnen, leicht zerbrechlichen Samenbedeckung bekleidet und sind unter den Namen *Nuces Behen*, *Balani hyrepsicae*, *Glandes unguentariae* bekannt. Sie liefern durch Auspressen $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts *Oleum balatinum*, *Ol. balaninum* oder *Ol. balzaninum*. Die Samen sind bitter und scharf von Geschmack und wirken purgirend. Das daraus ausgepresste Oel aber hat einen angenehmen süssen Geschmack und keine derartige Wirkung; es wirkt ganz ähnlich wie Olivenöl und selbst eine Dosis von einem Esslöffel voll verursacht nicht das mindeste unangenehme Befinden.

Es hat ein spec. Gewicht von 0,912, ist weiss, sehr schwach gelb von Farbe und in der Sommerwärme ganz flüssig; bei niederen Temperaturen ist es dickflüssiger und im Winter fest. Es ist ganz geruchlos, reagirt neutral und wird, selbst bei höherer Temperatur der Luft ausgesetzt, erst nach sehr langer Zeit ranzig.

In Italien braucht man es sehr viel zu Parfümerien. Zu dem Ende tränkt man Tücher mit demselben, belegt diese mit wohlriechenden Blumen und presst, damit die flüchtigen Oele von dem Behenöl aufgenommen werden. In Indien schreibt man dem Oele antirheumatische Wirkungen zu, die es aber nicht weiter als jedes fette Oel haben kann. Diese Anwendung reiht aber das Oel wiederum unter die geschmeidig machenden, nicht ranzig werdenden Oele ein.

So weit ich dieses Oel kennen gelernt habe, kann es sowohl für den Arzneigebrauch als im Haushalte, wie das beste Olivenöl, so weit seine Consistenz nicht hinderlich ist, als eins der vorzüglichsten süssen Oele gebraucht werden. Die chemische Untersuchung, welche von Hrn. Völcker ausgeführt wurde, gab folgende Resultate:

Um die fetten Säuren des Behenöls, welches bei 15° noch dickflüssig und erst bei 25° vollkommen flüssig erscheint, zu untersuchen, wird das Oel mit Kali verseift und die Seife darauf mit Salzsäure zersetzt. Das Oel verseift sich mit Kali ganz vollkommen, muss aber, um auch die letzten Reste desselben vollkommen in Seife zu verwandeln, lange Zeit mit starker Kalilauge gekocht werden. Durch Auspressen zwischen Fliesspapier trennt man die flüssigen von den festen Säuren und man erhält aus 400 Grm. Behenöl 68 Grm. feste Säuren. Diese wurden in heissem Weingeist von gewöhnlicher Stärke aufgelöst und die beim Erkalten desselben ausgeschiedenen Krystalle zwischen Papier ausgepresst. Gewöhnlicher Weingeist hinterliess hierbei eine geringe Menge einer in stärkerem Weingeiste löslichen fetten Säure, deren Schmelzpunct durch wiederholtes Umkrystallisiren bei 83° constant erhalten wurde. Die Menge derselben war aber zu gering, um sie näher untersuchen zu können. Die einzige damit angestellte Analyse gab 81,63 Kohlenstoff und 13,86 Wasserstoff.

Nachdem diese Säure abgeschieden war, wurde die Hauptmasse der Säuren in starkem Alkohol gelöst und durch Umkrystallisiren gereinigt. Die zuerst anschiessenden Krystalle wurden für sich gesammelt, die aus der noch warmen Flüssigkeit sich ausscheidenden wiederum, und endlich auch die zuletzt sich absetzenden besonders gesammelt. Dieses Verfahren wurde 6—8 Mal wiederholt und es wurden dadurch zwei verschiedene Substanzen von *constantem* Schmelzpunct erhalten, wovon die eine

bei 76° schmolz und bei 70 — 72° erstarrte; die andere schmolz bei 59 — 60°.

Die bei 76° schmelzende Säure erstarrte zu glänzend weissen nadelförmigen Krystallen, welche zu Pulver gerieben werden konnten und dem äussern Ansehen nach von der Stearinsäure nicht zu unterscheiden waren. Ihre Zusammensetzung aber ist von der der Stearinsäure verschieden, eben so ihr Schmelzpunct. Sie hat einen grössern Kohlenstoffgehalt und erhält den Namen *Behensäure.* Die analytischen Resultate sind folgende:

I.	0,2555	Substanz gaben	0,727	Kohlensäure	und 0,295	Wasser.
II.	0,356	„ „	1,014	„	„ 0,415	„
III.	0,30925	„ „	0,8825	„	„ 0,363	„
IV.	0,219	„ „	0,623	„	„ 0,246	„

Oder in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.
C	77,68	77,76	77,89	77,68
H	12,65	12,92	13,01	12,46
O	9,67	9,32	9,10	9,87.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes wurde das Bleisalz, welches durch Fällung einer Alkohollösung der Sodaseife mit neutralem essigsaurem Blei erhalten war, untersucht.

0,941 gaben	0,1725 Blei	und 0,060 Bleioxyd	=26,159	p. C. Oxyd.
0,798 „	0,125 „	„ 0,072 „	=25,86	„ „

Es gaben ferner, mit Bleioxyd verbrannt:

0,3005 Bleisalz	0,6465 Kohlensäure	und 0,257	Wasser.
0,3375 „	0,7205 „	„ 0,2895	„

In 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	58,73	58,30
Wasserstoff	9,49	9,51
Sauerstoff	5,92	6,03
Bleioxyd	25,86	26,16.

Berechnet man hiernach das Bleisalz, so stimmt die Zusammensetzung des Bleisalzes am besten mit der Formel:

$$C_{42} H_{41} O_3 + PbO.$$

Sie giebt:

C_{42}	58,84
H_{41}	9,54
O_3	5,57
PbO	26,05
	100,00,

und das Atomgewicht der wasserfreien Säure beträgt hiernach 3936. Die wasserfreie Säure müsste hiernach die Formel:

$$C_{42}\,H_{41}\,O_3$$

haben.

Das Hydrat dieser Säure liefert, nach der obigen Formel berechnet, folgende Resultate:

C_{42}	77,35
H_{41}	12,84
O_4	9,81
	100,00.

Das Natronsalz der Säure wurde durch Verseifung derselben mit kohlensaurem Natron, Auflösen der trockenen Seife in absolutem Weingeist, Abfiltriren derselben vom überschüssigen kohlensauren Natron und Eintrocknen im Wasserbade erhalten. Hat man das Natronsalz in Weingeist aufgelöst, so erstarrt diese Lösung nach einiger Zeit zu einer Gallerte, welche sich aber auch nach längerem Stehen nicht in Krystalle verwandelt und erst, wenn sie mit mehr Weingeist verdünnt wird, in krystallinische Körner zusammenzieht. Hierdurch unterscheidet sich die Behensäure von der Stearinsäure, welche zwar auch erst gallertartig wird, aber schon nach einiger Zeit nadelförmige Krystalle bildet.

0,556 Natronsalz gaben 0,110 schwefels. Natron = 8,658 p.C. Natron.
0,7795 „ „ 0,1535 „ „ = 8,618 „ „

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten:

0,324 Natronsalz 0,854 Kohlensäure und 0,347 Wasser.
0,3255 „ 0,862 „ „ 0,343 „

Hieraus erhält man:

	Berechnet.	I.	II.
C_{42}	72,43	71,95	72,30
H_{41}	11,74	11,88	11,68
O_3	6,88	7,95	7,36
NaO	8,95	8,62	8,66.

Das Barytsalz, welches in seinen physischen Eigenschaften von dem der Stearinsäure nicht zu unterscheiden ist, wird durch Fällen einer Auflösung des Natronsalzes mit Chlorbaryum erhalten. Der durch Zersetzung mit Schwefelsäure und Verbrennung bestimmte Barytgehalt betrug bei 0,439 Salz 0,125 als schwefelsaurer oder 18,708 p. C. als daraus berechneter Baryt. Nach der Berechnung hätten 19,41 Baryt gefunden werden müssen.

Es gaben ferner bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,346 behensaurer Baryt 0,822 Kohlensäure und 0,326 Wasser, oder folgende procentische Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{42}	64,12	64,84
H_{41}	10,46	10,45
O_3	6,07	6,00
BaO	19,41	18,71
	100,00	100,00.

Endlich wurde noch versucht, den Aether dieser Säure darzustellen. Hierzu wurde salzsaures Gas, welches in die Lösung der Säure in absolutem Weingeist geleitet wurde, angewandt. Noch bevor die Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt war, setzten sich Krystalle des Aethers daraus ab. Die Flüssigkeit wurde ein wenig erwärmt und nun die Salzsäure durch Schütteln mit Wasser entfernt. Dieser Aether ist ein schönes, fast durchsichtiges, krystallinisches Product, dessen Schmelzpunct bei 48 — 49° liegt. Beim Kochen mit Kali schied sich nach Zusatz von Salzsäure die unveränderte Säure aus der Lösung in Alkohol ab.

Von diesem Aether gaben 0,219 Substanz 0,6305 Kohlensäure und 0,2565 Wasser.

In Procenten:

C	78,608
H	12,980
O	8,412
	100,00.

In diesem Aether ist das Hydratwasser der Säure durch ein Atom Aethyloxyd ersetzt.

	Berechnet.
$C_{42} + 4$	78,01
$H_{41} + 5$	12,96
$O_3 + 1$	9,03
	100,00.

Diejenige der oben genannten Säuren, deren Schmelzpunct bei 59 — 60° lag, hatte alle Eigenschaften der Margarinsäure, auch stimmt mit deren Zusammensetzung die Analyse des Hydrates der Säure überein.

0,333 Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,905 Kohlensäure und 0,389 Wasser.

0,274 Substanz gaben 0,758 Kohlensäure und 0,313 Wasser, woraus sich für das Hydrat folgende Zusammensetzung ergiebt:

	Berechnet.	I.	II.
C_{34}	75,60	75,36	75,52
H_{34}	12,56	12,89	12,68
O_4	11,84	11,75	11,80
	100,00	100,00	100,00.

Durch Verbrennung von einem Bleisalze wurden erhalten: von 0,842 Substanz 0,182 Blei und 0,054 Bleioxyd. Dieses giebt in 100 Theilen 29,577 Bleioxyd.

Ferner gaben 0,746 Substanz 0,163 Blei und 0,045 Bleioxyd = 29,448 p. C.;

durch Verbrennung mit Kupferoxyd gaben 0,362 margarinsaures Bleioxyd 0,724 Kohlensäure und 0,286 Wasser, und

0,248 Substanz 0,5685 Kohlensäure und 0,228 Wasser,

wonach sich die folgenden Resultate berechnen lassen:

	Berechnet.	I.	II.
C_{34}	54,81	54,608	54,663
H_{33}	8,84	8,842	8,909
O_3	6,42	6,973	6,851
PbO	29,93	29,577	29,577
	100,00	100,000	100,000.

Die im Behenöl enthaltenen Säuren wurden nun noch mit Bleioxyd verseift. Das ölsaure Bleioxyd wurde mit Aether ausgezogen, mit Salzsäure zersetzt und der Aether abdestillirt. Die Oelsäure wurde hierdurch als eine etwas gallertartige Flüssigkeit erhalten.

Es ist indessen nicht möglich, mit dieser Oelsäure übereinstimmende Resultate durch die Analyse derselben zu gewinnen, da sie so rasch Sauerstoff aufnimmt; bei erhöhter Temperatur geschieht dieses in noch höherem Grade, sie färbt sich dabei dunkler und nimmt einen scharfen Geruch an.

Die mit dieser unreinen Oelsäure angestellten Analysen gaben folgende procentische Zusammensetzung:

C	72,73	71,29	73,34
H	11,31	10,68	12,06
O	15,96	18,03	14,60
	100,00	100,00	100,00.

Es wurde nun versucht, die Oelsäure rein darzustellen, und dabei der von Gottlieb eingeschlagene Weg befolgt. Zu dem Ende wurde die unreine Oelsäure mit Ammoniak verseift und die Ammoniakverbindung nachher mit Chlorbaryum bei Abschluss des Luftzutrittes gefällt. Der entstandene Niederschlag wurde schnell ausgewaschen und getrocknet und hierauf in starkem heissem Weingeist aufgelöst, die Lösung vom Rückstand abfiltrirt und zum Erkalten hingestellt, wodurch nach mehrfachem Wiederholen dieser Operation ein weisses Pulver von ölsaurem Baryt erhalten wurde. Dieses lieferte nun bei der Zersetzung mit Weinsäure reine Oelsäure als eine vollkommen farblose, wasserhelle Flüssigkeit, welche alle die von Gottlieb angegebenen Eigenschaften besass, bis auf die eine, dass sie stets, wenn schon in geringem Grade, sauer reagirte. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden Resultate erhalten, die mit den von Gottlieb erhaltenen sehr gut übereinstimmten, was einen neuen Beweis davon liefert, dass reine Oelsäure aus den verschiedensten Fetten und Oelen stets dieselbe Zusammensetzung hat und dass es also keine verschiedenen Oelsäuren giebt.

I. 0,266 Oelsäure aus dem Behenöl gaben, im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,7445 Kohlensäure und 0,289 Wasser.

II. 0,274 Oelsäure gaben 0,764 Kohlensäure und 0,3015 Wasser.

III. 0,244 Oelsäure gaben 0,683 Kohlensäure und 0,2665 Wasser.

Demnach enthält das Oelsäurehydrat in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
C	76,50	76,12	76,25
H	12,14	12,20	12,08
O	11,36	11,68	11,67
	100,00	100,00	100,00.

Die Berechnung nach der Formel $C_{36} H_{34} O_4$ liefert:

C_{36}	76,64
H_{34}	12,02
O_4	11,34
	100,00.

Das Barytsalz, nach der oben angegebenen Methode dargestellt, gab bei der Verbrennung:

Von 0,634 Substanz 0,181 kohlensauren Baryt = 21,92 p. C. Baryt.
„ 0,7645 „ 0,2015 „ „ = 21,98 „ „

Ferner gaben:

I. 0,408 ölsaurer Baryt 0,9205 Kohlensäure und 0,348 Wasser;
II. 0,2645 desselben 0,597 Kohlensäure und 0,226 Wasser.

Oder in Procenten:

	Berechnet.	I.	II.
C_{36}	61,86	61,59	61,63
H_{33}	9,42	9,46	9,42
O_3	6,86	7,03	6,86
BaO	21,86	21,92	21,86.

Das Behenöl ist demnach ein Gemenge von Elaïn und Margarin und einem Fette, welches bei der Verseifung eine der Stearinsäure sehr nahe stehende Säure liefert. Uebrigens enthält es noch eine geringe Menge einer Wachsart, die aber bei keiner Anwendung des Oeles nachtheilig sein kann. Was aber auch die chemische Untersuchung finden mochte, die Erfahrung hat dieses Oel als ein mildes fettes Oel bewährt.

LXX.

Ueber das Aufsuchen des Zuckers.

Von

Dr. van den Broek.

(Scheik. Onderz. 5. Stuck, 3. Deel, S. 492.)

(Auszug.)

Bei der Untersuchung des Harns in einem vermeintlichen *Diabetes mellitus* wurden einige der am meisten empfohlenen Methoden, um den Zucker in thierischen Flüssigkeiten aufzufin-

den, bestimmter in Bezug auf Harn geprüft. Die erhaltenen Resultate, namentlich so weit sie sich auf das Auffinden geringer Mengen von Zucker beziehen, scheinen der Aufmerksamkeit nicht unwürdig zu sein.

Die einer nähern Prüfung unterworfenen Methoden sind:

1) Die Trommer'sche Probe der Reduction von Kupferoxydhydrat zu Oxydul;
2) die Färbung durch verdünnte Schwefelsäure bei vorsichtigem Eindampfen im Wasserbade, nach Runge;
3) die Gährung;
4) die Methode von Moore des Kochens mit Kali und Anwendung eines nachherigen Zusatzes von Salpetersäure, nach Flor. Heller;
5) die Reaction durch Vermittlung von Galle und Schwefelsäure, nach Pettenkofer.

1) *Die Methode nach Trommer.* Bei Anwendung dieser Methode fanden sich einige Fälle, in welchen dieselbe bei aller Schärfe ihrer Reaction auf Zucker dennoch nicht als vollkommen sicher angesehen werden konnte. Bei einigen Proben mit blossem Harn wurde nämlich, nachdem die Flüssigkeit ¼ Stunde lang gekocht war, der erst grüngelbe Niederschlag allmählig ganz gelb, und schliesslich hatte derselbe ganz das Ansehen von Kupferoxydulhydrat. Zwei Mal hatte der Niederschlag eine vollkommen scharlachrothe Farbe, so dass eine Reduction hierbei nicht in Zweifel gezogen werden konnte. Es bestätigt sich hierdurch die Bemerkung, welche schon früher von Anderen gemacht ist, dass man die Trommer'sche Methode zur Auffindung geringer Mengen von Zucker nicht anwenden darf, da sich im Harne eine Substanz finden kann, welche ebenfalls das Kupferoxyd reducirt.

Welche Substanz diese Reaction mit dem Zucker theilt, ist noch nicht bestimmt. Der nach Scheerer dargestellte Extractivstoff des Harns, die Harnsäure und der Harnstoff wurden vom Verf. in Bezug hierauf geprüft, gaben aber alle ein negatives Resultat; wie es scheint, kommt aber dieser Stoff nicht permanent im Harne vor.

2) *Die Methode nach Runge.* Beim Abdampfen von Harn mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade erhielt Verf. bisweilen einen schönen braunrothen, krystallinischen Körper, dessen Farbe von der durch Zusatz von etwas Zucker erzeugten schwarz-

braunen, die bei grösserem Zuckerzusatze immer dunkler wird, verschieden war. In anderen Fällen wurde mit blossem Harne eine Färbung von demselben Braun erhalten, als die ist, welche bei Gegenwart von wenig Zucker entsteht. Demnach erscheint auch diese Methode nicht als sicher genug.

3) *Die Gährung.* Sie wurde in einem Gefässe vorgenommen, welches die entwickelte Kohlensäure in eine Woulf'sche Flasche, in welcher sich Barytwasser befand, leitete. Aus dem Woulf'schen Apparate führte ein Rohr die hier ausgetriebene Luft in destillirtes Wasser, womit dieses Rohr gesperrt war, um den Zutritt der Atmosphäre zum Barytwasser zu verhüten.

Bei Versuchen, welche hierin mit Harn angestellt wurden, zeigte es sich, dass sich aus demselben unmittelbar, nachdem er $\frac{3}{4}$ Stunden lang der Gährungstemperatur ausgesetzt war, so viel Kohlensäure entwickelte, dass das Barytwasser getrübt wurde.

Bei Zusatz von Hefe zu 100 Grm. Harn wurde die Trübung, nachdem das Gefäss erwärmt war, sehr merklich; als aber zu 100 Grm. Harn 2 Centigrm. Zucker gefügt waren und eben so verfahren wurde wie vorhin, war der Unterschied kaum zu merken; eben so war das Resultat, als 6 Centigrm. Zucker hinzugesetzt wurden, und erst bei einem Zusatze von 1 Decigrm. Zucker war die Trübung merklicher als in den ersteren Fällen.

Es ergiebt sich also hieraus, dass diese Methode, der im Harne von Natur enthaltenen und von Hefe allein ausgesonderten Kohlensäure wegen, bei Prüfungen auf einen geringen Zuckergehalt nicht anzuwenden ist. Die in der Hefe enthaltene Menge Kohlensäure konnte aber weder bei gelindem Erwärmen, noch unter der Luftpumpe vollständig genug ausgetrieben werden und die hieraus erwachsenden Fehler sind so gross, dass man erst bei einem Zuckergehalt von 2 p. C. die Trübung des Barytwassers, welche von der aus der Hefe allein entwickelten Kohlensäure herrührt, von der durch Zucker entstehenden Kohlensäureentwicklung unterscheiden kann.

4) *Die Methode von Moore und Heller.* Ein Theil von einem sehr vorsichtig eingedampften, fast farblosen Harne wurde mit kochendem Weingeist von 30° ausgezogen, die Flüssigkeit hierauf filtrirt und der Rückstand mit kaustischem Kali gekocht. Die Farbe änderte sich dabei fast nicht, bei Zusatz einer geringen Menge von Traubenzucker aber wurde sie braun. Als nun con-

centrirte Salpetersäure dazu gegossen wurde, entwickelten sich viel salpetrigsaure Dämpfe; ein besonderer Geruch konnte ausser dem nach Harn nicht bemerkt werden.

Traubenzucker giebt, nachdem er mit Kali gekocht ist, nach Zusatz von Salpetersäure den angenehmen sirupartigen Geruch, der aber so schwach ist, dass viele Personen ihn nicht wahrnehmen. Ausserdem kann dieser Geruch noch von dem des Harnes leicht so maskirt sein, dass man sich auf diese Methode nicht verlassen kann.

5) *Die Methode von Pettenkofer.* Diese Methode, welche zu den neuesten gehört, ist ursprünglich dazu bestimmt, die Galle in verschiedenen thierischen Substanzen zu entdecken.

Verschiedene von den von Pettenkofer angegebenen Maassregeln braucht man nicht so genau einzuhalten. Die Temperatur kann noch höher steigen, als derselbe angiebt, ohne die Färbung zu hindern, auch braucht man die Menge der Schwefelsäure nicht so genau zu bestimmen, die Entstehung von schwefliger Säure hindert die Färbung eben so wenig. Dagegen muss man Sorge tragen, nicht zu viel Wasser auf einmal zu dem Gemisch zu giessen, denn hierdurch kann die Färbung ganz gehindert werden. Durch Hinzufügen von Weingeist ging die Farbe ebenfalls verloren und es war nicht möglich, den färbenden Körper auf solchem Wege zu isoliren.

Bei verdünnteren Zuckerlösungen entsteht zuerst eine grauliche Farbe, die bei längere Zeit fortgesetztem Umrühren allmählig violett wird. Beim Stehen wird diese Farbe ganz blau und im durchfallenden Lichte violett. Durch noch verdünntere Zuckerlösungen erhält man sogleich eine mehr blaue Farbe, die sehr bald ganz blau wird. Bei concentrirten Flüssigkeiten nimmt man diese Färbung nicht wahr.

Als nun mit dieser Probe der Harn von einer an Diabetes vermuthlich leidenden Person untersucht wurde, traten diese charakteristischen Färbungen stets ein. Die Veränderung in der Diät von gemischter Nahrung zu ganz animalischer hatte dabei gar keinen Einfluss, und als in Folge dessen auch der Harn von gesunden und anderen kranken Personen untersucht wurde, zeigte es sich, dass Harn diese Reaction eben so wie Zucker hervorbringt.

Von allen Hauptbestandtheilen des Harnes brachte aber nur r Extractivstoff wirklich diese Reaction hervor, mit den übrigen standtheilen desselben konnte sie nicht hervorgebracht werden.

Von den Bestandtheilen der Galle lieferten sowohl reine Fel-säure als cholinsaures Ammoniak, auch Bilin und der grüne rbstoff der Galle, also alle Hauptbestandtheile derselben, die action mit Zucker und Schwefelsäurehydrat.

Durch einen Zufall wurde aber auch noch die Beobachtung macht, dass gewöhnliche Galle, wenn man sie lange mit Schwefel-ure rührt und ihr darauf tropfenweise Wasser hinzufügt, auch hon an und für sich dieselbe violettrothe Färbung hervorbringt s bei Zusatz von Zucker zu diesem Gemische. Die Ursache, ss sie mit Galle und Schwefelsäure allein nicht immer hervor-itt, liegt darin, dass ein zu grosser Wasserzusatz zu der Mischung eselbe leicht verhindert.

LXXI.

Ueber die Flechten.

Von

W. Knop und *G. Schnedermann.*

(Fortsetzung d. Abhandl. Bd. XXXVI, S. 122.)

Durch die Untersuchungen von Schunk, Rochleder und eld, so wie durch die, welche wir früher veröffentlicht haben, id bereits einige, der Familie der Flechten eigenthümliche Säu-n bekannt geworden, welche alle das mit einander gemein ha-n, dass ihre Salze mit alkalischer Basis sich an der Luft oxy-ren. Wenn man die Farben dieser Säuren, ferner die ihrer lze und namentlich die ihrer Oxydationsproducte mit den Far-n und deren Veränderungen in den vegetirenden Flechten ver-icht, so findet man in der Reihenfolge beider eine grosse bereinstimmung, welche auf die Annahme führt, dass die Ur-che der Färbungen der Flechten diesen Säuren und ihren Zer-zungsproducten grösstentheils zugeschrieben werden müsse.

Denn ausser dem Flechtengrün und diesen Säuren, von welchen sich häufig mehrere in einer und derselben Flechte finden, sind in den bis jetzt untersuchten keine Stoffe weiter vorhanden, welche dem Pflanzengewebe eine Farbenveränderung durch ihre Zersetzung ertheilen könnten. Wir haben diese Erscheinung bei *Cetraria islandica* bereits näher angegeben und dabei bemerkt, dass die braunen Farbstoffe durch Oxydation der Cetrarsäure abzuleiten seien. Auf dieselbe Weise aber, wie man die Cetrarsäure durch Aussetzen ihres Kalisalzes an die Luft, namentlich bei einem Ueberschusse von Kali, in eine braune, humusähnliche Substanz überführen kann, erhält man auch nach dem Erscheinen verschieden rother und brauner Farben solche braune Substanzen aus der Lecanorsäure, der Usninsäure, aus der in *Sticta pulmonacea*, in *Lecanora scruposa* und *Parmelia Haematomma* enthaltenen Säure. Bei diesen Flechten erscheinen auch während ihrer Vegetation sowohl in den Fruchtscheiben als im Thallus Färbungen, welche durch die Oxydationsproducte der darin vorkommenden Säuren entstanden zu sein scheinen. In den vegetirenden Flechten verschwinden aber auch häufig solche Färbungen wieder. Es musste daher von Interesse sein, den Einfluss der Oxydation auf diese Säuren weiter fortzusetzen und die hierbei entstehenden Zersetzungsproducte zu untersuchen, und wir haben zunächst die Usninsäure einem solchen Versuche unterworfen.

Wendet man zu diesem Versuche Salpetersäure an, so erhält man ein in dieser Beziehung nicht genügendes Resultat, weil sich ein Product bildet, welches Salpetersäure oder Untersalpetersäure enthält. Verdünnte Salpetersäure wirkt wenig auf Usninsäure ein, die concentrirte löst sie zu einem gelbbraunen Sirup auf, aus welchem man durch Wasserzusatz die Säure anfangs unverändert ausfällen kann. Hält man diese Lösung kalt, so tritt eine langsame Entwickelung rother Dämpfe ein und man erhält nun beim Fällen mit Wasser ein gelbes Harz, das nach dem Auswaschen mit Wasser zu einer röthlich-gelben Masse an der Luft eintrocknet, die sich zu Pulver reiben lässt. Sie ist in gewöhnlichem Weingeist leicht löslich und kann hierdurch von noch unveränderter Usninsäure getrennt werden. Ihre Lösung in Weingeist mit Eisenvitriol geschüttelt, nimmt eine schön grüne Farbe an. Schon beim Sieden in Wasser, dem sie eine braunrothe *Farbe ertheilt*, wird sie weiter verändert und nimmt sie eine

braune Farbe an. Auf einem Platinblech erhitzt, brennt sie lebhaft ab, sie enthält somit Salpetersäure.

Chromsäure wirkt zu heftig auf die Usninsäure ein, um sie zur Prüfung ihrer Oxydationsproducte anwenden zu können.

Löst man dagegen Usninsäure in überschüssiger Kalilauge auf und vertheilt man in dieser Lösung einen grossen Ueberschuss von Bleisuperoxyd und erhitzt man hierauf das Gemisch, so tritt die braunrothe Färbung, welche die Lösung der Säure in Kali am Luftzutritt an und für sich annimmt, viel rascher ein. Filtrirt man von Zeit zu Zeit geringe Mengen davon ab, so erhält man beim Zusatz einer Säure braunflockige Niederschläge, deren Menge allmählig abnimmt. Die Flüssigkeit, welche zuerst eine tief braunrothe Farbe erhält, wird allmählig wieder blässer, bis sich diese Farbe fast ganz verliert, und zu dieser Zeit lässt sich auch keine organische Materie mehr in der Flüssigkeit nachweisen. Das Bleisuperoxyd wird reducirt und es scheidet sich aus der Flüssigkeit kohlensaures Bleioxyd als krystallinisches, flimmerndes Pulver aus. Die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigt, gab ein Destillat, welches in Barytwasser geleitet wurde und beim Abdampfen desselben nur kohlensauren Baryt hinterliess. Eben so verhielt sich das Destillat, wenn die Oxydation nicht so weit fortgesetzt wurde und die noch tief gefärbte alkalische Lauge der Destillation nach dem Zusatze von Schwefelsäure und dem Filtriren eben so behandelt wurde. Durch diese Oxydation verwandelt sich die Usninsäure daher nach und nach fast ganz in Kohlensäure und Wasser.

Wenn eine gleiche Oxydation der Usninsäure in der Natur Statt hat, so findet der Kreislauf dieser Producte in diesem Verhalten keinen Widerspruch und es giebt dasselbe vielleicht einigen Aufschluss über die Bedeutung dieser Säuren.

Die eigenthümliche Art der Vegetation der Flechten hat auf die ältesten Beobachter schon den Eindruck gemacht, als dienen sie zur Vorbereitung eines zur Pflanzenernährung untauglichen Bodens, wie z. B. zur Fruchtbarmachung ganz nackter Felsen. Bei dem höchst langsamen Wachsthum der Steinflechten hat man zwar den Einwurf gemacht, dass der Staub, welchen die Winde auf Felsenwände führen, genügende Mengen organischer Materien darauf bringe, um bei ihrer Verwesung die darauf wachsenden Flechten zu ernähren, allein man kann gewiss nicht läugnen, dass

sich die Flechten unter allen Gewächsen dadurch auszeichnen, dass sie auf ganz humusfreien Felsen nicht blos fortkommen, sondern überhaupt nie fehlen; denn es giebt noch eine Menge kryptogamischer Gewächse, welche, durch die Verwesung des Staubes, der die Felsen bedeckt, nicht unterhalten werden können.

So eigenthümlich die Flechten durch diese Art der Vegetation hervortreten, eben so bestimmt sind sie in chemischer Hinsicht durch eine grosse Anzahl von verschiedenen Säuren, welche sich in den verschiedenen Arten finden, charakterisirt. Keine zweite Pflanzenfamilie ist so durchgängig mit einer Classe von Stoffen versehen, welche einen sehr grossen Kohlenstoffgehalt und die Eigenschaft haben, sich mit Basen zu verbinden und in diesen Verbindungen unter Austritt von Kohlensäure sich zu oxydiren. Diese Säuren finden sich mit der Stärke in den Zwischenräumen der Zellen, und in keiner Pflanzenfamilie ist die Bildung der Intercellularsubstanzen so beträchtlich als bei den Flechten. Bei *Cetraria islandica* sind in 100 Gewichtstheilen circa 16 Gewichtstheile Zellen, das Uebrige ist Intercellularsubstanz, da bei dem kleinen Lumen der Zellen ihr Inhalt kaum in Betracht kommt. Die Vegetation der Flechten beginnt mit einer einzigen kugeligen Zelle, welche, sei es zum Theil oder bis auf die Aschenbestandtheile ganz, aus der Luft oder aus den organischen Materien, die auf Felsen verwesen, ihre Nahrung nehmen muss, um hieraus die Substanzen, welche bei Anhäufung mehrerer Zellen als Intercellularsubstanzen erscheinen, nach aussen abzusondern, unter welchen Substanzen jene Säuren ein ganz constantes Product ausmachen. Das Gewicht der Intercellularsubstanzen beträgt, wie vorhin bemerkt ist, viel mehr als das der Zellen selbst, und wenn diese wiederum das Material zur Bildung der Zellen selbst darbieten, so sind sie ihrer Menge nach dazu mehr als ausreichend; die Hauptmasse der Intercellularsubstanz ist Flechtenstärke.

Bei der Bildung neuer Zellen in höher organisirten Pflanzen spielen Stärke, Zucker und eine Materie, welche durch Oxydation an der Luft Kohlensäure und Wasser bildet, der Humus, die Hauptrollen, wenn man auch ganz von der Form und der Art und Weise, in welcher der Humus in die Pflanzen tritt, absieht. Stärke kommt als Flechtenstärke in allen Flechten vor, und in *Cetraria islandica*, vielleicht der einzigen Flechte, welche in dieser Beziehung untersucht ist, fand Berzelius auch Zucker. Die

Erscheinung nun, dass die eigenthümlichen kohlenstoffreichen Säuren der Flechten Ammoniak aus der Luft absorbiren und sich in Verbindung damit unter Ausscheidung von Kohlensäure in braune Oxydationsproducte verwandeln, wovon das der Usninsäure durch fortgesetzte Oxydation wie die humusartigen Materien langsam, aber fast ganz und gar in Kohlensäure und Wasser aufging, scheint uns in diesem Vergleich von einigem Interesse zu sein.

Wir bemerken hierbei, dass die Zahl der Säuren, die in den Flechten vorkommen, nicht klein ist. Nach einer älteren Angabe von Weppen ist der in *Sticta pulmonacea* enthaltene bittere Stoff Cetrarin. Damals waren die Eigenschaften des Cetrarins nicht genau genug bekannt, und in Folge unserer Untersuchung über dasselbe, wobei sich das Cetrarin als ein Gemenge mehrerer Körper, der bitter schmeckende aber sich als eine Säure, als Cetrarsäure, ergab, prüften wir auch den in *Sticta pulmonacea* enthaltenen Stoff.

Derselbe ist zwar gleichfalls eine bitter schmeckende, aber von der Cetrarsäure bestimmt verschiedene Säure. Sie ist in absolutem Weingeist viel schwerer löslich, wird beim Kochen ihrer Weingeistlösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure nicht blau, wie die Cetrarsäure, und ihr Kalisalz ist viel schwerer löslich als das der letztern. Nach einer vorläufigen Analyse liegt ihre Zusammensetzung der der Cetrarsäure sehr nahe. Im Einklange mit den jetzigen Benennungen der in den Flechten gefundenen Säuren muss sie den Namen *Stictinsäure* erhalten. Man kann sie auf dieselbe Weise, wie wir die Cetrarsäure darstellten, rein erhalten; ihre Darstellung bietet indessen mindestens eben so viel Schwierigkeiten dar.

LXXII.

Ueber den Caffee.

Rochleder giebt (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 300) eine Fortsetzung seiner früher (Bd. L, S. 224) veröffentlichten Untersuchung über den Caffee und beschreibt darin die Darstellung und Eigenschaften der in den Caffeebohnen vorkommenden Säure. Man erhält sie aus den zuerst getrockneten, dann ge-

pulverten und mit Aether ausgezogenen Caffeebohnen durch Auskochen mit 40procentigem Alkohol. Diesem Decocte setzt man ein doppeltes Volumen Wasser hinzu, wodurch sich ein butterartiges Fett in weissen Flocken abscheidet. Aus der von diesem Fette abfiltrirten Flüssigkeit fällt Bleizucker nun das Bleisalz der Säure, welches man durch Schwefelwasserstoff zersetzt, worauf man die Säure eintrocknet. Sie stellt eine gummiartige Masse dar, welche einen säuerlichen, etwas zusammenziehenden Geschmack hat und welche selbst aus einer sirupdicken Lösung in Wasser nicht durch Weingeist gefällt wird. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit blutrother, in Kalilauge mit gelber Farbe. Ihre Verbindungen mit Kalk und Baryt sind gelb und werden an der Luft schnell grün. Ihre Lösung wird durch salpetersaures Silber gefällt, der Niederschlag schwärzt sich aber bald und beim Kochen überziehen sich die Gefässwände mit einem Metallspiegel. Die Analyse der Säure gab folgendes Verhältniss ihrer Bestandtheile:

	Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_{16}	56,58	56,58	56,47
H_9	5,32	5,50	5,58
O_8	37,87	37,92	37,95
	100,00	100,00	100,00.

Die Salze dieser Säure mit Alkalien und den alkalischen Erden ziehen Sauerstoff an und verändern sich dadurch. Das Barytsalz, welches analysirt wurde, war auf die Weise dargestellt, dass eine ziemlich concentrirte Lösung der Säure in zwei Theile getheilt und die eine Hälfte mit Barytwasser gesättigt wurde, worauf nun die andere Hälfte der Lösung damit vermischt wurde. Nach dem Verdunsten im Wasserbade und Durchseihen durch ein Stück Leinen wurde eine gallertartige Masse erhalten, welche getrocknet und gepulvert würde. Die Analyse gab folgende Zusammensetzung dieses Salzes:

	Gefunden.	Berechnet.
C_{32}	46,32	46,29
H_{18}	4,34	4,57
O_{16}	30,88	30,69
Ba O	18,46	18,45
	100,00	100,00.

Wird, der Alkoholauszug aus den Caffeebohnen, nachdem das Fett durch Wasserzusatz abgeschieden ist, zum Sieden gebracht und mit Bleizucker gefällt, so entsteht ein Bleisalz von folgender Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{32}	25,35	25,28
H_{15}	1,98	2,29
O_{12}	13,74	13,73
PbO_4	58,93	58,70
	100,00	100,00.

Erhitzt man die Lösung von Bleizucker und setzt man zu dieser das von Fett befreite Decoct, so erhält man einen schleimigen gelben Niederschlag, der, bei 100° getrocknet, folgende Zusammensetzung hatte:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{32}	24,76	24,73
H_{17}	2,19	2,41
O_{15}	15,48	15,49
PbO	57,57	57,37
	100,00	100,00.

Bleizuckerlösung fällt aus concentrirter wässeriger Lösung der Säure zuerst ein weisses Bleisalz, welches 7 Aeq. Säure auf 4 Aeq. Bleioxyd enthält. Durch grössern Zusatz von Bleizucker entsteht ein hellgelber Niederschlag, welcher folgende Zusammensetzung hatte:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{16}	35,35	35,34
H_8	2,95	„
O_7	20,01	„
PbO	41,69	40,25
	100,00	100,00.

Ausserdem wurde noch ein Bleisalz von folgender Zusammensetzung erhalten:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{32}	29,73	29,88
H_{15}	2,32	2,43
O_{12}	16,12	16,15
PbO_2	51,83	51,54
	100,00	100,00.

Nachstehende Uebersicht der Zusammensetzung der Säure in ihren Verbindungen zeigt den folgenden Zusammenhang derselben:

$$C_{16}H_9O_8 = C_{16}H_7O_6 + 2HO.$$

$$C_{16}H_8O_7, PbO = C_{16}H_7O_6 \begin{cases} PbO \\ HO \end{cases}.$$

$$C_{32}H_{15}O_{13}, 3PbO = C_{16}H_7O_6 \begin{cases} PbO \\ PbO \end{cases} + C_{16}H_7O_6 \begin{cases} PbO \\ HO \end{cases}.$$

$$C_{32}H_{15}O_{13}, 4PbO = C_{16}H_7O_6 \begin{cases} PbO \\ PbO \end{cases} + C_{16}H_7O_6 \begin{cases} PbO \\ PbO \end{cases} + 1Aq.$$

$$C_{32}H_{17}O_{15}, 4PbO = C_{16}H_7O_6 \begin{cases} PbO \\ PbO \end{cases} + C_{16}H_7O_6 \begin{cases} PbO \\ PbO \end{cases} + 3Aq.$$

$$C_{32}H_{18}O_{16}, BaO = C_{16}H_7O_6 \begin{cases} HO \\ HO \end{cases} + C_{16}H_7O_6 \begin{cases} BaO \\ HO \end{cases} + 1Aq.$$

Die in den Caffeebohnen enthaltenen Substanzen lassen sich in 2 Reihen ordnen; die eine begreift die Holzfaser, Zucker, das Glycerin und die Oelsäure, der zweiten Reihe gehören Legumin, Caffeïn, die eigenthümliche Säure des Caffee's und die Palmitinsäure an:

I.

Holzfaser	$C_{12}H_{10}O_{10}$,
Zucker	$C_{12}H_{11}O_{11}$,
Glycerin	$C_6H_8O_6$,
Oelsäure	$C_{36}H_{68}O_4$.

II.

Legumin	$C_{48}H_{36}N_6O_{14}$	$=$	$3(C_{16}H_{12}N_2) + O_{14}$,
Caffeïnsäure	$C_{16}H_7O_6$	$=$	$C_{16}H_5O_4 + 2HO$,
Caffeïn	$C_{16}H_{10}N_4O_4$	$=$	$C_{16}\begin{cases} H_2 \\ N_4 \end{cases} H_8 \Big\} O_4$,
Palmitinsäure	$C_{32}H_{32}O_4$	$=$	$2(C_{16}H_{16}) + O_4$.

LXXIII.

Ueber Salpeter-Schwefelsäure,

d. h. über das Gemisch von einfach-gewässerter Schwefelsäure mit dem ersten Hydrate der Salpetersäure sind von Schönbein (Poggend. Annal. 1847, 1) Versuche angestellt worden, deren *Resultate* folgende sind:

1) Schwefelblumen zu dem Säuregemische gebracht, entwickeln schweflige Säure. Diess geschieht, wenn 9 Th. Schwefelsäure gegen 1 Th. Salpetersäure angewandt werden, schon bei 0°. Die Temperatur steigt und die Flüssigkeit entwickelt mit Schäumen schweflige Säure. Der Schwefel verschwindet vollständig und etwa die Hälfte desselben scheint sich in schweflige Säure, die andere Hälfte in eine andere Oxydationsstufe zu verwandeln.

Das Säuregemisch, welches nach der so eben beschriebenen Reaction erhalten wird, ist farblos, dickflüssig und braust, mit Wasser vermischt, unter Entwickelung von Untersalpetersäure auf. Bei abgehaltener Luft entwickelt die Mischung mit Wasser Stickstoffoxyd.

Das Gemisch von 2 Th. Vitriolöl und 1 Th. Salpetersäurehydrat entwickelt mit Schwefel ebenfalls schweflige Säure.

Diese Reactionen treten nicht ein, wenn die Salpeter-Schwefelsäure auch nur mit verhältnissmässig wenig Wasser verdünnt ist.

2) Selen löst sich unter Bildung von seleniger Säure in der Salpeter-Schwefelsäure auf.

3) Phosphor löst sich in der Mischung mit $\frac{1}{10}$ Salpetersäure zu Phosphorsäure und etwas phosphoriger Säure auf.

4) Setzt man zu der Mischung von 28 Th. Schwefelsäure und 8 Th. Salpetersäure 3 Th. Jod, so löst sich dasselbe ohne Färbung der Flüssigkeit und ohne Gasentwickelung auf. Schüttelt man 10—12 Minuten lang, so scheidet sich allmählig eine gelbe pulverige Materie aus. Die durch Absetzen geklärte Flüssigkeit erscheint, wenn die Luft vollkommen abgehalten worden war, farblos, ausserdem gelb oder braunroth.

Die gelbe Materie färbt sich an der Luft bräunlich, wird aber nach und nach weiss und zerfliesst zu einer farblosen Flüssigkeit, welche Jodsäure und Schwefelsäure enthält. Mit Wasser färbt sie sich braun durch Jodausscheidung. Beim Erhitzen giebt sie Joddämpfe u. s. w. Der Verf. hält die gelbe Materie für freie Jodsäure, gemengt mit derjenigen Verbindung, welche bei der Auflösung von Jodsäure in erwärmtem Vitriolöl entsteht und über welche er sich weitere Mittheilungen vorbehält.

Das Säuregemisch, aus welchem sich die gelbe Materie ausgeschieden hat, verhält sich wie eine Auflösung des schwefelsauren Stickoxyds in Schwefelsäurehydrat, in sofern sie mit Wasser Stickoxyd entwickelt, dann aber auch wie eine Auflösung der gelben

Materie oder der Jodsäure in Vitriolöl, denn Wasser scheidet daraus Jod ab und in dem wässerigen Gemisch finden sich Schwefelsäure und Jodsäure.

Mit Uebergehung der theoretischen Betrachtungen des Verf. wenden wir uns zu den Resultaten einer zweiten Versuchsreihe, welche derselbe über eine Veränderung des Zuckers durch Salpeter-Schwefelsäure unternommen hat (Poggend. Ann. 1847, 1. S. 100).

Rührt man in der Kälte 3 Loth Salpeter-Schwefelsäure (aus 2 Th. Vitriolöl und 1 Th. chemisch reiner, einfach-gewässerter Salpetersäure bestehend) mit 1 Loth fein gepulvertem Rohrzucker zusammen, so bildet sich anfangs eine dünne, durchscheinende kleisterartige Masse. Hat man einige Minuten lang umgerührt, so findet eine Art von Gerinnung des Kleisters statt und es sondert sich eine zu einem Klumpen sich anhäufende, dicke, zähe Masse ab, die sich aus dem Säuregemisch nehmen lässt. Hierbei entwickelt sich kein Gas, es findet nur eine schwache Wärmeentwickelung statt. Wasser hindert die Reaction. Wird der erwähnte Klumpen in kaltes Wasser geworfen, so erstarrt er so weit, dass er sich wie Wachs formen lässt. Mit warmem Wasser geknetet, bis dieses Lakmus nicht mehr röthet, besitzt die Substanz folgende Eigenschaften. Sie ist farb- und geruchlos und hat einen schwach bittern Geschmack. In der Kälte ist sie spröde, in gewöhnlicher Temperatur lässt sie sich kneten, wobei sie Seidenglanz annimmt, in kochendem Wasser schmilzt sie. Sie ist schwerer als Wasser. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, von kochendem wird sie nach und nach aufgenommen und ertheilt diesem einen bittern Geschmack. Die Lösung bleibt in der Kälte klar, sie ist ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben. Mit Indiglösung und Schwefelsäure behandelt, zerstört sie das Pigment, auch bläut sie Guajactinctur und Jodkaliumkleister, zersetzt Jodkalium, führt das Kaliumeisencyanür in Cyanid über, kurz, sie verhält sich wie ein salpetrigsaures Salz. Beim Abdampfen färbt sich die Lösung gelb, hinterlässt einen braungelben Rückstand, der sich in kaltem Wasser löst, bitter schmeckt und beim Erhitzen sich aufbläht und zuletzt verpufft. In Aether und Alkohol ist die Substanz löslich, eben so sind fette Oele damit verbindbar.

Bis zum Schmelzen erhitzt, entwickelt sie anfangs Wasserdämpfe und verwandelt sich in eine colophonartige Masse, die

bei weiterem Erhitzen Dämpfe von salpetriger Säure ausstösst. Erhitzt man die Masse noch stärker, so flammt sie wie Pulver auf und verbrennt unter Hinterlassung von wenig Rückstand. Mit Vitriolöl gelinde erwärmt, löst sich die Masse auf und es entwickelt sich ein stark saurer Geruch, dem der reinen Salpetersäure ähnlich. Beim Vermischen mit Wasser entbindet die Lösung Stickoxydgas; sie entfärbt Indiglösung. Wasser und Alkalien veranlassen keinen Niederschlag in derselben. Beim Erwärmen färbt sie sich braun unter Entwickelung von Untersalpetersäure.

Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht löst die Masse schon in der Kälte auf, durch Wasser wird sie daraus wieder abgeschieden. Beim Erwärmen wird die salpetersaure Lösung braun.

Kali ist in der Kälte ohne Wirkung auf die Substanz, beim Erwärmen löst sie sich mit braunrother Farbe. In der Lösung lässt sich Salpeter und salpetrigsaures Kali nachweisen.

Der Verf. verspricht weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand.

LXXIV.

Ueber Gutta percha.

Von

E. Soubeiran.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. Janv.* 1847. 3. *Sér. T. XI*, 17.)

Es wurde mir von dem Handelsminister eine von der chinesischen Mission unter dem Namen *Gomme gettania* eingeführte Substanz zugesandt. Zu gleicher Zeit erhielt ich durch die Güte des Herrn Calvert dieselbe Substanz von London unter dem Namen *Gutta percha*. Bevor ich indessen meine Versuche über diesen Gegenstand mittheile, will ich auf eine von Hrn. Solly darüber gemachte Notiz hinweisen. Derselbe beschreibt sie im *Pharmaceutic Journal* „als eine sehr merkwürdige, dem Kautschuk analoge Substanz, welche in neuerer Zeit von Singapore eingeführt wurde. *Die Gutta* percha wurde zuerst im Jahre 1843

von Hrn. Dr. Montgomerie eingesandt und es erhielt derselbe von der Gesellschaft der Wissenschaften dafür eine goldne Medaille, indem man sich die Hoffnung machte, dass sie in der Technik Anwendung finden würde. Indessen scheint Derselbe bis jetzt über diese Substanz nicht mehr bekannt gemacht zu haben, als dass man sie in grosser Menge zu einem mässigen Preise haben kann und dass die Eingeborenen dieselbe zur Verfertigung der verschiedensten Gegenstände benutzen."

Die verschiedenen Anwendungen, welche man davon macht, stützen sich darauf, dass die Substanz sich in kochendem Wasser erweichen lässt und dass sie die Formen, welche man ihr in diesem Zustande giebt, beim Erkalten beibehält. Sie erhält sich in dieser Weise ganz vollkommen, bricht nicht und nutzt sich nicht so leicht ab, so dass man sie dem Büffelhorne für die Gegenstände, welche man aus letzterem verfertigt, vorzieht.

Man findet über die Gutta percha einige Notizen von Dr. Monat und dem Rev. Ed. White im *Journ. d'agricult. de la société de l'Inde.* Dr. Monat hat bei einer chemischen Untersuchung ähnliche Resultate wie ich erhalten. Herr Dr. Montgomerie hat gefunden, dass die Gutta percha oder die *Gutta tuban* der Malayen von einem Baume kommt, der auf Singapore und in den benachbarten Gegenden wächst. Nach der Notiz des Hrn. White gehört der Baum wahrscheinlich zu den Sapotaceen oder Ebenaceen. Er beschreibt denselben als versehen mit einem ziemlich hohen, geraden Stamme, der einen Durchmesser von circa 3 Fuss gewinnt. Das Holz desselben ist sehr hart, seine Blätter alternirend, gestielt, vorn oblong, etwas zugespitzt, an der Basis conisch und 5—6 Zoll lang. Die Unterseite derselben ist braunroth und, wie die Rippen und der Blattstiel, mit einem dichten Flaum bekleidet. Die Blüthen sind winkelständig sitzend und zu 4 von einem kleinen weissen sechstheiligen Kelche eingeschlossen, dessen Theilungen in zwei Reihen geordnet sind, und wovon die Abschnitte der äusseren Reihe grösser sind.

Die Blumenkrone ist einblättrig, sechstheilig, die Abschnitte sind ½ Zoll, die Röhre der Blume ist ¼ Zoll lang und hinfällig.

Die 12 Staubfäden finden sich am Schlunde der Blume in einer Reihe, sie sind von gleicher Länge und haben ein Filamentum, welches eben so lang ist wie die Blumenkronenabschnitte. Die Antheren tragen nicht viel Pollen, sind mit der Basis ange-

heftet und pfeilförmig. Das Ovarium ist conisch, sitzend auf einer Scheibe, oberhalb der Blume eingesetzt und enthält 6 Fächer, von denen ein jedes ein einziges Ovulum trägt, welches der Centralaxe angeheftet ist.

Es ist nicht bekannt, auf welche Weise man die Gutta percha von diesem Baume gewinnt. Indessen ist es wahrscheinlich, dass man nach dem Fällen des Baumes die eintrocknenden Lagen des Saftes abnimmt und diese in eine Masse vereinigt.

Die Massen der Gutta percha kommen in zwei verschiedenen Formen im Handel vor und sind zum Theil mit Holzspänen, zum Theil mit Erde verunreinigt.

Die Gutta percha hat eine schmuzig weisse Farbe, einen schwachen Geruch, ist in Wasser unlöslich, geschmacklos. Ihre Farbe rührt von einer Substanz her, welche mit heissem Wasser ausgezogen werden kann, und es bleibt das Gummi selbst hiernach grau oder weiss zurück. Es hat dann eine faserige, seidenglänzende Textur, welche bei grosser Ausdehnung der Masse mehr hervortritt. Zwischen den Fingern fühlt es sich sanft und fast klebrig und zugleich elastisch an.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist es hart und lederartig, biegsam, fast hornartig. Ueber 50° wird es sehr biegsam, bleibt aber noch immer fest genug und zieht sich, wenn es stark ausgedehnt wurde, nur wenig wieder zusammen.

Bei 65—70° wird die Gutta percha weich, sehr plastisch und sie verliert dabei ihre Zähigkeit. Man kann einzelne Stücke bei dieser Temperatur leicht zusammenkneten und sie auf diese Weise von eingemengten Unreinigkeiten säubern.

Hat man das Gummi auf solche Weise weich gemacht, so kann man ihm jede Form ertheilen und es behält dieselbe beim Erkalten bei. Auf solche Weise kann man Medaillen darin wie in Schwefel abdrücken, und solche Abdrücke sind denen in Schwefel ihrer Unzerbrechlichkeit wegen vorzuziehen.

Im festen Zustande widersteht es dem Messer wie Kautschuk und bei seiner Bearbeitung ist ein Erweichen unter allen Umständen vorzuziehen.

Es ist leichter als Wasser, aber schwerer als Kautschuk, sein spec. Gew. ist 0,971, während das des letztern 0,9355 beträgt.

Bei 100° wird die Gutta percha unter einem geringen Wasserverluste *durchsichtig*, *sie* verliert dadurch ihre weisse Farbe beim

Erkalten und wird dunkelgrau und durchsichtig. Legt man sie darauf aber in warmes oder kaltes Wasser, so nimmt sie ihr ursprüngliches Ansehen wieder an.

Seine Zusammensetzung ist dieselbe wie die des Kautschuks, es unterscheidet sich davon aber durch sein Verhalten zu verschiedenen Lösungsmitteln. Bei der Destillation liefert es mehrere flüssige oder gasförmige Kohlenwasserstoffe, welche fast denselben Geruch und die Zusammensetzung wie die aus Kautschuk erhaltenen Producte haben. Der Rückstand von Kohle ist bei der Gutta percha grösser als bei letzterem.

Schmelzt man es in einem Platingefässe, so schäumt es auf und verbrennt mit leuchtender, russender Flamme, indem es dabei den Geruch seiner Destillationsproducte verbreitet. Der Rückstand, wenn man die brennende Masse auslöscht, ist verändert und schmierig.

Wasser, Weingeist, Laugen und Säuren sind ohne Wirkung auf dieses Gummi. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt es, Salpetersäure oxydirt es zu einer gelben Substanz. Aether, die flüchtigen Oele und das Steinkohlenöl erweichen es in der Kälte und lösen es in der Wärme unvollständig auf. Terpentinöl löst es gut und man kann dasselbe durch Destillation wieder davon abziehen. Man kann es gewiss in mancher Beziehung statt des Wachses anwenden.

Die Gutta percha, welche von der chinesischen Mission eingeführt war, hatte die Gestalt runder Brode und war an der Basis glatt. Beim Durchschneiden zeigte es sich, dass man im weichen Zustande verschiedene Stücke lagenweise übereinander geknetet hatte. Es war sehr fest, wurde aber beim Erwärmen in heissem Wasser sehr leicht weich und sehr plastisch. Diese Eigenschaft macht es zu vielen Dingen sehr anwendbar.

Die Gutta percha enthält mindestens 5 verschiedene Substanzen, nämlich:

Reine Gutta percha;
eine vegetabilische Säure;
Caseïn;
eine in Aether und Terpentinöl lösliche Substanz;
eine in Weingeist lösliche Substanz.

Die Gegenwart des Caseïns ist an dem käseartigen Geruch, welchen das chinesische Product hat, zu erkennen. Die von Lon-

don erhaltene Substanz hatte diesen Geruch nicht. Die Säure findet man in dem Wasser, womit man das Gummi behandelt hat, neben einer geringen Menge eines braunen Extractes.

Weingeist von 40° nimmt aus der Gutta percha ein durchsichtiges, etwas weiches, in Aether und Terpentinöl leicht lösliches Harz auf.

Nach längere Zeit fortgesetztem Auskochen mit Weingeist zieht siedender Aether ein stark nach Wachs riechendes gelblich-weisses Harz aus, dem der Wachsgeruch, welcher der Gutta percha eigen ist, zugeschrieben werden muss.

Alle diese Beimischungen sind aber ihrer Menge nach nur sehr gering, die Hauptmasse ist die reine Gutta percha, sie ist dem Kautschuk sehr ähnlich. Um sie rein zu bekommen, löste ich die rohe Substanz in Terpentinöl, liess sie durch Stehen absetzen und fällte sie mit Weingeist. Sie schied sich als eine weiche Masse aus, die alle ihre ursprünglichen Eigenschaften wieder annahm. Sie wurde getrocknet und auf 100° erhitzt, wobei sie wieder weich wurde.

In diesem Zustande wurde sie analysirt. Sie ist schwer zu verbrennen und es wurde dabei chlorsaures Kali zu Hülfe genommen. Die Analyse gab:

Kohlenstoff	83,5	Wasserstoff	11,3
	83,5		11,3
	83,4		11,5.

Asche hinterliess die analysirte Substanz nur spurenweise. Dagegen enthält sie ein wenig Sauerstoff, der wohl von einem geringen Wassergehalt herrührt. Bei 35,5° wird sie von Aether nicht durchdrungen.

Berechnet man hiernach die Zusammensetzung der Gutta percha, so erhält man:

12	Aeq.	Kohlenstoff	87,8
10	„	Wasserstoff	12,2.

Diese Zusammensetzung liegt der des Kautschuks sehr nahe, denn Faraday fand darin:

Kohlenstoff	87,2
Wasserstoff	12,8.

Ich zweifle an der Identität dieser beiden Substanzen nicht, wiewohl die Analysen nicht ganz übereinstimmen.

LXXV.

Ueber die Veränderung der Stärke durch Salpeter-Schwefelsäure und über Schiessbaumwolle

hat Kindt (Poggend. Ann. 1847, 1) interessante Notizen mitgetheilt. Als der Verf. die Verbindung, welche durch Einwirkung der concentrirten Salpetersäure und Schwefelsäure auf Pflanzenfaser entsteht, auch aus Stärke herstellte und das Product unter dem Mikroskope betrachtete, fand er, dass die bekannten concentrischen Ringe nicht mehr darin zu sehen waren. Er versuchte, ob sie nicht bei Benutzung von polarisirtem Licht vielleicht sichtbar würden. Diess war nicht der Fall; als er aber zum Vergleich gewöhnliche Kartoffelstärke bei Anwendung desselben betrachtete, sah er auf jedem Korn ein schwarzes Kreuz erscheinen, wenn die beiden Kalkspathprismen oder Turmalinplatten in der Richtung zu einander standen, dass das Licht verschwand. Dieses Kreuz (ohne Ringe, wie sie Zucker und so manche Krystalle zeigen) hat den Kreuzungspunct der beiden Linien, die es bilden, auf demselben Puncte, um welchen die concentrischen Kreise befindlich sind. Es erscheint als regelmässiges Kreuz, wenn das Stärkekörnchen so liegt, dass dieser Punct die Mitte bildet, als verzerrtes bei anderer Lage des Korns. Solche Stärkesorten, die aus fast runden Körnern bestehen, zeigen das Kreuz fast in jedem Korne regelmässig.

Wird das Mikroskop so vorgerichtet, dass man ein Kalkspathprisma unter dem Objectivtisch, das andere vor dem Ocular anbringen kann, so geben viele durchsichtige Objecte (Sandkörner, Fischschuppen, Schmetterlingsstaub) die schönsten Farbenerscheinungen.

Die Schiessbaumwolle lässt sich auf diese Weise unter dem Mikroskope von der rohen unterscheiden. Betrachtet man diese im trockenen Zustande, so erscheinen alle Fäden bei dunkelstem Licht hell, mit den schönsten Farbenspielen, während jene sehr wenig hell werden und keine oder nur sehr schwache Farben *zeigen.*

Auch auf chemischem Wege lässt sie sich unterscheiden, wenn man beide mit Jod, in Jodkalium und Wasser gelöst, befeuchtet und nach einiger Zeit verdünnte Schwefelsäure (1 Th. Säure und 4 Th. Wasser) hinzufügt. Die rohe Baumwolle wird blau, die Schiessbaumwolle gelb. Doch bemerkt man auch bei dem besten Präparat immer einige, wenn auch nur wenige blaugewordene Fäden. Sie scheinen der Einwirkung der Säuren entgangen zu sein.

LXXVI.

Auffindung der Baumwolle in Leinwand.

Kindt hat darüber folgende Notiz veröffentlicht: Baumwolle in Leinen ist ein oft besprochener Gegenstand, und vielleicht stände es um die vaterländische Leinenindustrie besser, wenn man vor Jahren schon ein Mittel gekannt hätte, Baumwollenfäden in Leinwand aufzufinden. Es sind viele Versuche deshalb angestellt, allerlei Verfahren empfohlen, aber bis jetzt hat keins genügt. Sehr merkwürdig fand ich es daher, als ein durchreisender Fremder vor drei Wochen mir eine Probe Leinwand zeigte, *aus deren einen Hälfte alle Baumwollenfäden weggebeizt waren.* Er hatte sie in Hamburg erhalten und fragte mich, ob ich ihm ein Verfahren zur Erreichung dieses Zweckes angeben könne.

Da nun seitdem über diesen Gegenstand meines Wissens nichts bekannt geworden, derselbe aber von so allgemeinem Interesse ist, so halte ich es für Pflicht, meine darüber gemachten Erfahrungen mitzutheilen. Bei meinen Versuchen über Schiessbaumwolle, Flachs etc. hatte ich die Bemerkung gemacht, dass diese beiden Substanzen sich gegen die concentrirten Säuren etwas verschieden verhalten, und obgleich es lange bekannt ist, dass concentrirte Schwefelsäure *alle* Pflanzenfaser in Gummi und durch längere Einwirkung in Zucker verwandelt, so sah ich Baumwolle doch viel schneller von der Schwefelsäure verwandelt werden als Flachs. *Concentrirte Schwefelsäure* ist mithin das Mittel, durch welches man *aus mit* Baumwolle gemengter Leinwand jene ent-

fernen kann, und folgendes *Verfahren* führt zur Erreichung dieses Zweckes.

Das zu prüfende Gewebe muss durch wiederholtes Auswaschen mit warmem Regen- oder Flusswasser, längere Zeit fortgesetztes Kochen und nachheriges Ausspülen in genanntem Wasser von aller Appretur möglichst vollständig befreit werden, und ich bemerke ausdrücklich, dass eine gänzliche Entfernung derselben zum Gelingen des Versuchs durchaus nothwendig ist. — Nachdem es dann gut getrocknet worden, taucht man die Probe, etwa bis zur Hälfte, in gewöhnliches englisches Vitriolöl und hält sie, nach der Stärke des Gewebes, etwa eine halbe bis zwei Minuten darin. Man sieht die Probe, so weit sie eingetaucht worden, durchscheinend werden. Sie wird darauf in Wasser gelegt, diess löst die aus der Baumwolle erzeugte gummiartige Masse auf. Durch vorsichtiges gelindes Reiben mit den Fingern kann man diese Auflösung noch befördern. Da aber selbst durch wiederholtes Waschen in frischem Wasser nicht leicht alle Säure weggeschafft wird, so thut man gut, die Probe einige Augenblicke in Salmiakgeist zu legen (gereinigte Pottasche oder Soda, in Wasser gelöst, bewirken dasselbe) und dann nochmals mit Wasser auszuwaschen. Nachdem sie durch gelindes Pressen zwischen Druckpapier von dem grössten Theil der Feuchtigkeit befreit worden, trocknet man sie. War Baumwolle vorhanden, so fehlen nun die Baumwollenfäden in dem Gewebe, so weit es in die Säure getaucht worden, und durch Zählen der Fäden beider Probetheile lässt sich der Gehalt schätzen.

Hat man die Probe zu lange in der Schwefelsäure liegen lassen, so werden auch die Leinenfäden mürbe oder gar zerfressen. Blieb sie nicht lange genug darin, so ist nur etwas von den Baumwollenfäden abgebeizt. Man muss, wenn man dieselbe Probe brauchbar machen will, sie abwaschen, trocknen und das Eintauchen in die Säure wiederholen. Ist der zu prüfende Stoff reine Leinwand, so wird der in die Säure getauchte Theil auch durchscheinen, aber langsamer und in allen Fäden gleichmässig, während bei der gemischten die Baumwollenfäden schon ganz durchsichtig sind, wenn die Flachsfäden noch weiss und undurchscheinend bleiben. Die Schwefelsäure greift zwar die Flachsfäden der reinen Leinwand an, sie werden dünner und die Probe behält, so weit die Säure darauf wirkte, nach dem Trocknen auch etwas

Durchscheinendes, aber man kann alle Fäden in der Probe ihrem Laufe nach erkennen.

Baumwollengewebe ohne Flachsfäden löst sich schnell in der Säure gänzlich auf, oder liess man es nur einen Augenblick darin, so ist dasselbe doch so mürbe und gummiartig geworden, dass man Baumwollengewebe, auf die angeführte Weise behandelt, nicht leicht verkennen wird.

Da Schwefelsäure, wenn sie auch mit der Hälfte Wasser verdünnt worden, noch Baumwolle auflöst, so ist es in der That merkwürdig, dass die Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure diess nicht thut, während in schwefelsaurem Stickoxyd sie wieder sehr leicht auflöslich ist u. s. w.

LXXVII.

Darstellung von Schwefelcyanammonium und Reagens auf Blausäure.

Liebig theilt (Annal. d. Chem. u. Pharm. Jan. 1847) hierüber Folgendes mit:

Wenn man concentrirte wässerige Blausäure mit etwas Schwefelammonium und kaustischem Ammoniak versetzt und diese Mischung unter Zusatz von reinen Schwefelblumen erwärmt, so verwandelt sich die Blausäure in wenigen Minuten in Schwefelcyanammonium. Dieser Uebergang beruht darauf, dass den höheren Schwefelungsstufen des Schwefelammoniums durch Cyanammonium der Ueberschuss von Schwefel, den sie mehr als die erste Schwefelungsstufe enthalten, sogleich entzogen wird; setzt man z. B. zu Fünffach-Schwefelammonium, dessen Auflösung eine tiefgelbe Farbe hat, eine Mischung von Blausäure mit Ammoniak zu und erwärmt gelinde, so wird das Schwefelammonium in ganz kurzer Zeit entfärbt; man erhält, wenn die klare farblose Flüssigkeit abgedampft und das beigemischte Schwefelammonium dadurch entfernt wird, eine weisse Salzmasse, welche sich ohne Rückstand in Alkohol löst. Die Auflösung giebt beim Abkühlen oder Verdampfen farblose Krystalle von reinem Schwefelcyanammonium. Es gehört nur eine geringe Menge Schwefelammonium dazu, um bei einem Ueber-

schuss von Schwefel unbegrenzte Mengen von Cyanammonium in Schwefelcyanammonium zu verwandeln, weil das Schwefelammonium, wenn es in die erste Schwefelungsstufe zurückgeführt ist, sein Vermögen, Schwefel aufzulösen und an das Cyanammonium abzugeben, unverändert wieder erhält. Die folgenden Verhältnisse wird man vortheilhaft finden. Man sättigt 2 Unzen kaustische Ammoniakflüssigkeit von 0,95 spec. Gewicht mit Schwefelwasserstoffgas, mischt das erhaltene Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium mit 6 Unzen derselben Ammoniakflüssigkeit und setzt dieser Mischung 2 Unzen Schwefelblumen und sodann das Destillat von 6 Unzen Blutlaugensalz, 3 Unzen Schwefelsäurehydrat und 18 Unzen Wasser zu.

Diese Mischung digerirt man im Wasserbade, bis man sieht, dass sich der Schwefel nicht mehr verändert und die Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hat; man erhitzt sie sodann zum Sieden und erhält sie in dieser Temperatur, bis das Schwefelammonium entfernt und die Flüssigkeit wieder farblos geworden ist. Durch Filtriren entfernt man jetzt den abgesetzten oder überschüssigen Schwefel und dampft zur Krystallisation ein.

Man erhält 3$\frac{1}{3}$ bis 3$\frac{1}{2}$ Unzen blendend weisses, trockenes Schwefelcyanammonium, das als Reagens zu denselben Zwecken wie das Schwefelcyankalium dienen kann. Von den zugesetzten 2 Unzen Schwefel bleibt $\frac{1}{2}$ Unze ungelöst zurück.

Das Verhalten der höheren Schwefelungsstufen des Ammoniaks zu Blausäure giebt ein treffliches Reagens für diese Säure ab. Ein paar Tropfen einer Blausäure, welche mit so viel Wasser verdünnt ist, dass sie mit Eisensalzen durch Berlinerblaubildung keine sichere Reaction mehr giebt, mit einem Tropfen Schwefelammonium vermischt und auf einem Uhrglase so lange erwärmt, bis die Mischung farblos geworden ist, liefert eine schwefelcyanammoniumhaltige Flüssigkeit, welche mit Eisenoxydsalzen eine sehr starke blutrothe Färbung, und mit Kupferoxydsalzen, bei Gegenwart von schwefliger Säure, einen sichtbaren weissen Niederschlag von Schwefelkupfercyanür giebt.

LXXVIII.

Ueber den Uebergang des phosphorsauren Kalkes in die Pflanzen

bemerkt Liebig (Annal. d. Chem. u. Pharm. Jan. 1847) Folgendes:

In der Sitzung der königl. Academie in Paris (am 30. Nov. 1846) lenkte Hr. Dumas die Aufmerksamkeit der Physiologen auf die Löslichkeit des phosphorsauren Kalkes in Salmiaklösung oder in Wasser, das mit Kohlensäure gesättigt ist, indem diese Eigenschaft, wie er sagt, den Uebergang des phosphorsauren Kalkes in die Pflanzen erklärt. Ich habe vor drei Jahren bei der Bearbeitung der fünften Auflage meiner Agriculturchemie diese Eigenschaft zum Gegenstand einiger Versuche gemacht und bemerkte hierüber S. 158 Folgendes:

„Die Art und Weise, in welcher phosphorsaure Erdsalze und namentlich der phosphorsaure Kalk die Fähigkeit erlangen, von den Wurzeln der Pflanzen aufgenommen zu werden, lässt sich durch sehr einfache Versuche darthun.

„Der phosphorsaure Kalk ist nämlich in reinem Wasser nicht löslich, aber er löst sich leicht in einem Wasser, welches Kochsalz oder ein Ammoniaksalz enthält. In Wasser, welches schwefelsaures Ammoniak enthält, löst er sich so leicht auf wie Gips. Der phosphorsaure Kalk wird ferner mit Leichtigkeit von Wasser aufgenommen, welches Kohlensäure enthält; er verhält sich gegen dieses Lösungsmittel ähnlich wie der kohlensaure Kalk."

Hierzu bemerke ich, dass 1 Litre mit Kohlensäure gesättigtes Wasser im Ganzen 0,6626 Grm. Knochenerde löst, von welcher sich beim Sieden 0,500 Grm. abscheiden, während 0,1626 Grm. nach dem Erkalten gelöst bleiben.

LXXIX.

Oenanthol.

Ueber dieses Product der trocknen Destillation des Ricinusöls, welches nach seinem Entdecker Bussy als das Aldehyd der Oenanthylsäure zu betrachten ist *), hat Williamson (Annal. d. Chem. u. Pharm.) einige Untersuchungen mitgetheilt. Er fand die von Bussy angegebene Zusammensetzung des Oenanthols bestätigt, es bestand aus $C_{14} H_{14} O_2$.

Bussy gelang es nicht, durch Kali eine Zersetzung des Oeles hervorzubringen. Der Verf. erhielt ein anderes Resultat. Der Geruch des Oeles veränderte sich durch Behandlung mit Kali. Das Product der Reaction konnte aber durch Destillation nicht rein erhalten werden, da es sich zersetzte. Die alkalische Flüssigkeit wurde nach Entfernung des Oels mit Weinsäure gesättigt, wobei sich eine ölige Säure ausschied. Das Gemenge wurde destillirt, das Destillat mit Ammoniak neutralisirt und mit Chlorbaryum versetzt, worauf sich ein in glänzenden Schuppen krystallisirtes Salz ausschied. Dieses gab die Zusammensetzung des önanthylsauren Baryts, wie sie von Tilley angegeben worden:

$$C_{14} H_{13} O_3, BaO.$$

Das Silbersalz gab die gleiche Formel. Vor der Einwirkung des Kali's auf das Oel enthielt dasselbe keine freie Säure.

Von den übrigen Versuchen des Verf. führen wir noch die über Einwirkung des Chlors auf Oenanthol an. Das Product ist ein dickflüssiges Oel von angenehmem Geruch, das in Wasser untersinkt und von diesem nicht zersetzt wird. Es gab die Zusammensetzung:

$$C_{14} H_{11} Cl_3 O_2$$

oder:

$$C_{14} \left.\begin{matrix} H_{11} \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} O_2.$$

*) Dies. Journ. XXXVII, 92.

Aequivalente der einfachen Stoffe und deren Logarithmen *).

O=100 gesetzt.

ıen.	Symbol.	Aequivalent.	Logarithm.	Namen.	Symbol.	Aequivalent.	Logarithm.
um.	Al.	170,9.	23274.	Nickel.	Ni.	369,3.	56737.
ı. *	Sb.	1612,8.	20760.	Niobium.	Nb.		
.. *	As.	937,5.	97192.	Norium.	Nr.		
.	Ba.	858,0.	93348.	Osmium.	Os.	1242,6.	09433.
ım.	Be.	87,1.	94001.	Palladium.	Pd.	665,4.	82308.
	Pb.	1294,6.	11213.	Pelopium.	Pl.		
	B.	136,2.	13418.	Phosphor. *	P.	400,0.	60206.
	Br.	1000,0.	00000.	Platin.	Pt.	1232,0.	09061.
m.	Cd.	696,7.	84304.	Quecksilber.	Hg.	1250,0.	09691.
l.	Ca.	250,0.	39794.	Rhodium.	R.	652,0.	81424.
	Ce.			Ruthenium.	Rt.		
.	Cl.	443,3.	64669.	Schwefel.	S.	200,0.	30103.
	Cr.	328,9.	51706.	Selen.	Se.	495,3.	69486.
	D.			Silber.	Ag.	1350,0.	13033.
	Fe.	350,0.	54406.	Stickstoff. *	N.	175,0.	24303.
	E.			Strontium.	Sr.	549,0.	73957.
	Fl.	235,4.	37180.	Tantal.	Ta.	1148,4.	06009.
	Au.	2458,4.	39065.	Tellur.	Te.	801,8.	90406.
	J.	1586,0.	20030.	Terbium.	Tr.		
	Ir.	1232,0.	09061.	Thorium.	Th.	743,9.	87151.
	K.	488,9.	68922.	Titan.	Ti.	301,6.	47943.
	Si.	177,9.	25017.	Uran.	U.	750,0.	87506.
	Co.	368,6.	56655.	Vanadin.	Va.	856,9.	93293.
	C.	75,0.	87506.	Wasserstoff. *	H.	12,5.	09691.
	Cu.	396,6.	59835.	Wismuth. *	Bi.	2660,8.	42501.
n.	La.			Wolfram.	W.	1188,4.	07496.
l.	Li.	81,7.	91222.	Yttrium.	Y.		
ium.	Mg.	150,9.	17868.	Zink.	Zn.	406,6.	60916.
ı.	Mn.	344,7.	53744.	Zinn.	Sn.	735,3.	86646.
än.	Mo.	596,1.	77531.	Zirconium.	Zr.		
ı.	Na.	287,2.	45818.				

Die mit einem * bezeichneten sind die Aequivalentzahlen, welche n Atomzahlen verschieden sind.

II. Aequivalente der einfachen Stoffe und deren Logarithmen.

H=1 gesetzt.

Namen.	Symbol.	Aequivalent.	Logarithm.	Namen.	Symbol.	Aequivalent.	Logarithm.
Aluminium.	Al.	13,67.	13583.	Nickel.	Ni.	29,54.	47041.
Antimon.	Sb.	129,03.	11069.	Niobium.	Nb.		
Arsenik.	As.	75,00.	87506.	Norium.	Nr.		
Baryum.	Ba.	68,64.	83657.	Osmium.	Os.	99,40.	99738.
Beryllium.	Be.	6,96.	84260.	Palladium.	Pd.	53,23.	72615.
Blei.	Pb.	103,56.	01519.	Pelopium.	Pl.		
Bor.	B.	10,89.	03702.	Phosphor.	P.	32,00.	50515.
Brom.	Br.	80,00.	90309.	Platin.	Pt.	98,56.	99370.
Cadmium.	Cd.	55,73.	74608.	Quecksilber.	Hg.	100,00.	00000.
Calcium.	Ca.	20,00.	30103.	Rhodium.	R.	52,16.	71733.
Cer.	Ce.			Ruthenium.	Rt.		
Chlor.	Cl.	35,46.	54973.	Schwefel.	S.	16,00.	20412.
Chrom.	Cr.	26,31.	42012.	Selen.	Se.	39,62.	59791.
Didym.	D.			Silber.	Ag.	108,00.	03342.
Eisen.	Fe.	28,00.	44715.	Stickstoff.	N.	14,00.	14612.
Erbium.	E.			Strontium.	Sr.	43,92.	64266.
Fluor.	Fl.	18,83.	27485.	Tantal.	Ta.	91,87.	96317.
Gold.	Au.	196,66.	29371.	Tellur.	Te.	64,14.	80712.
Jod.	J.	126,88.	10339.	Terbium.	Tr.		
Iridium.	Ir.	98,56.	99370.	Thorium.	Th.	59,51.	77459.
Kalium.	K.	39,11.	59228.	Titan.	Ti.	24,12.	38237.
Kiesel.	Si.	14,23.	15320	Uran.	U.	60,00.	77815.
Kobalt.	Co.	29,48.	46952.	Vanadin.	Va.	68,55.	83600.
Kohle.	C.	6,00.	77815.	Wasserstoff.	H.	1,00.	00000.
Kupfer.	Cu.	31,72.	50133.	Wismuth.	Bi.	212,86.	32809.
Lanthan.	La.			Wolfram.	W.	95,07.	97804.
Lithium.	Li.	6,53.	81491.	Yttrium.	Y.		
Magnesium.	Mg.	12,70.	08170.	Zink.	Zn.	32,52.	51215.
Mangan.	Mn.	27,57.	44043.	Zinn.	Sn.	58,82.	76952.
Molybdän.	Mo.	47,68.	67833.	Zirconium.	Zr.		
Natrium.	Na.	22,97.	36116.	Sauerstoff.	O.	8,00.	90309.

II. Multipla der Aequivalente der bei den organischen Analysen vorkommenden Elemente und Basen.

1. Kohlenstoff.

		Logarithmus.			Logarithmus.
C_{1}	75	1,87506	C_{41}	3075	3,48784
C_{2}	150	2,17609	C_{42}	3150	3,49831
C_{3}	225	2,35218	C_{43}	3225	3,50852
C_{4}	300	2,47712	C_{44}	3300	3,51851
C_{5}	375	2,57403	C_{45}	3375	3,52827
C_{6}	450	2,65321	C_{46}	3450	3,53781
C_{7}	525	2,72015	C_{47}	3525	3,54715
C_{8}	600	2,77815	C_{48}	3600	3,55630
C_{9}	675	2,82930	C_{49}	3675	3,56525
C_{10}	750	2,87506	C_{50}	3750	3,57403
C_{11}	825	2,91645	C_{51}	3825	3,58263
C_{12}	900	2,95424	C_{52}	3900	3,59106
C_{13}	975	2,98900	C_{53}	3975	3,59933
C_{14}	1050	3,02118	C_{54}	4050	3,60745
C_{15}	1125	3,05115	C_{55}	4125	3,61542
C_{16}	1200	3,07918	C_{56}	4200	3,62324
C_{17}	1275	3,10551	C_{57}	4275	3,63093
C_{18}	1350	3,13033	C_{58}	4350	3,63848
C_{19}	1425	3,15381	C_{59}	4425	3,64591
C_{20}	1500	3,17609	C_{60}	4500	3,65321
C_{21}	1575	3,19728	C_{61}	4575	3,66039
C_{22}	1650	3,21748	C_{62}	4650	3,66745
C_{23}	1725	3,23678	C_{63}	4725	3,67440
C_{24}	1800	3,25527	C_{64}	4800	3,68124
C_{25}	1875	3,27300	C_{65}	4875	3,68797
C_{26}	1950	3,29003	C_{66}	4950	3,69460
C_{27}	2025	3,30642	C_{67}	5025	3,70113
C_{28}	2100	3,32221	C_{68}	5100	3,70757
C_{29}	2175	3,33745	C_{69}	5175	3,71391
C_{30}	2250	3,35218	C_{70}	5250	3,72015
C_{31}	2325	3,36642	C_{71}	5325	3,72631
C_{32}	2400	3,38021	C_{72}	5400	3,73239
C_{33}	2475	3,39357	C_{73}	5475	3,73838
C_{34}	2550	3,40654	C_{74}	5550	3,74429
C_{35}	2625	3,41912	C_{75}	5625	3,75012
C_{36}	2700	3,43136	C_{76}	5700	3,75587
C_{37}	2775	3,44326	C_{77}	5775	3,76155
C_{38}	2850	3,45484	C_{78}	5850	3,76715
C_{39}	2925	3,46612	C_{79}	5925	3,77268
C_{40}	3000	3,47712	C_{80}	6000	3,77815

2. Wasserstoff.

		Logarithmus.			Logarithmu
H_1	12,5	1,09691	H_{51}	637,5	2,80448
H_2	25,0	1,39794	H_{52}	650,0	2,81291
H_3	37,5	1,57403	H_{53}	662,5	2,82118
H_4	50,0	1,69897	H_{54}	675,0	2,82930
H_5	62,5	1,79588	H_{55}	687,5	2,83727
H_6	75,0	1,87506	H_{56}	700,0	2,84509
H_7	87,5	1,94200	H_{57}	712,5	2,85278
H_8	100,0	2,00000	H_{58}	725,0	2,86033
H_9	112,5	2,05115	H_{59}	737,5	2,86776
H_{10}	125,0	2,09691	H_{60}	750,0	2,87506
H_{11}	137,5	2,13830	H_{61}	762,5	2,88223
H_{12}	150,0	2,17609	H_{62}	775,0	2,88930
H_{13}	162,5	2,21085	H_{63}	787,5	2,89625
H_{14}	175,0	2,24303	H_{64}	800,0	2,90309
H_{15}	187,5	2,27300	H_{65}	812,5	2,90982
H_{16}	200,0	2,30103	H_{66}	825,0	2,91645
H_{17}	212,5	2,32735	H_{67}	837,5	2,92298
H_{18}	225,0	2,35218	H_{68}	850,0	2,92941
H_{19}	237,5	2,37566	H_{69}	862,5	2,93575
H_{20}	250,0	2,39794	H_{70}	875,0	2,94200
H_{21}	262,5	2,41912	H_{71}	887,5	2,94816
H_{22}	275,0	2,43933	H_{72}	900,0	2,95424
H_{23}	287,5	2,45863	H_{73}	912,5	2,96023
H_{24}	300,0	2,47712	H_{74}	925,0	2,96614
H_{25}	312,5	2,49485	H_{75}	937,5	2,97197
H_{26}	325,0	2,51188	H_{76}	950,0	2,97772
H_{27}	337,5	2,52827	H_{77}	962,5	2,98340
H_{28}	350,0	2,54406	H_{78}	975,0	2,98900
H_{29}	362,5	2,55930	H_{79}	987,5	2,99453
H_{30}	375,0	2,57403	H_{80}	1000,0	3,00000
H_{31}	387,5	2,58827	H_{81}	1012,5	3,00539
H_{32}	400,0	2,60206	H_{82}	1025,0	3,01072
H_{33}	412,5	2,61542	H_{83}	1037,5	3,01598
H_{34}	425,0	2,62838	H_{84}	1050,0	3,02115
H_{35}	437,5	2,64097	H_{85}	1062,5	3,02632
H_{36}	450,0	2,65321	H_{86}	1075,0	3,03140
H_{37}	462,5	2,66511	H_{87}	1087,5	3,03642
H_{38}	475,0	2,67669	H_{88}	1100,0	3,04139
H_{39}	487,5	2,68797	H_{89}	1112,5	3,04630
H_{40}	500,0	2,69897	H_{90}	1125,0	3,05115
H_{41}	512,5	2,70969	H_{91}	1137,5	3,05595
H_{42}	525,0	2,72015	H_{92}	1150,0	3,06069
H_{43}	537,5	2,73037	H_{93}	1162,5	3,06539
H_{44}	550,0	2,74036	H_{94}	1175,0	3,07003
H_{45}	562,5	2,75012	H_{95}	1187,5	3,07463
H_{46}	575,0	2,75966	H_{96}	1200,0	3,07918
H_{47}	587,5	2,76900	H_{97}	1212,5	3,08368
H_{48}	600,0	2,77815	H_{98}	1225,0	3,08813
H_{49}	612,5	2,78710	H_{99}	1237,5	3,09254
H_{50}	625,0	2,79588	H_{100}	1250,0	3,09691

3. Stickstoff.

		Logarithmus.			Logarithmus.
N_1	175	2,24303	N_7	1225	3,08813
N_2	350	2,54406	N_8	1400	3,14612
N_3	525	2,72015	N_9	1575	3,19728
N_4	700	2,84509	N_{10}	1750	3,24303
N_5	875	2,94200	N_{11}	1925	3,28443
N_6	1050	3,02118	N_{12}	2100	3,32221

4. Schwefel.

S_1	200	2,30103	S_5	1000	3,00000
S_2	400	2,60206	S_6	1200	3,07918
S_3	600	2,77815	S_7	1400	3,14612
S_4	800	2,90309	S_8	1600	3,20412

5. Phosphor.

P_1	400	2,60206	P_3	1200	3,07918
P_2	800	2,90309	P_4	1600	3,20412

6. Chlor.

Cl_1	443,3	2,64669	Cl_7	3103,1	3,49179
Cl_2	886,6	2,94772	Cl_8	3546,4	3,54978
Cl_3	1329,9	3,12381	Cl_9	3989,7	3,60094
Cl_4	1773,2	3,24875	Cl_{10}	4433,0	3,64669
Cl_5	2216,5	3,34566	Cl_{11}	4876,3	3,68809
Cl_6	2659,8	3,42484	Cl_{12}	5319,6	3,72587

7. Jod.

J_1	1586	3,20030	J_5	7930	3,89927
J_2	3172	3,50133	J_6	9516	3,97845
J_3	4758	3,67742	J_7	11102	4,04540
J_4	6344	3,80236	J_8	12688	4,10339

8. Brom.

Br_1	1000	3,00000	Br_5	5000	3,69897
Br_2	2000	3,30103	Br_6	6000	3,77815
Br_3	3000	3,47712	Br_7	7000	3,84509
Br_4	4000	3,60206	Br_8	8000	3,90309

9. Arsenik.

As_1	937,5	2,97197	As_3	2812,5	3,44909
As_2	1875,0	3,27300	As_4	3750,0	3,57403

10. Basen.

Basis.	Formel.	Aequiv.	Logarith.
Ammoniumoxyd.	NH_4O.	325	2,51188
	2 NH_4O.	650	2,81291
	3 NH_4O.	975	2,98900
Baryterde.	BaO.	958	2,98136
	2 BaO.	1916	3,28239
	3 BaO.	2874	3,45848
Bleioxyd.	PbO.	1394,6	3,14444
	2 PbO.	2789,2	3,44547
	3 PbO.	4183,8	3,62157
	4 PbO.	5578,4	3,74650
	5 PbO.	6773,0	3,83078
	6 PbO.	8367,6	3,92260
Kali.	KO.	588,9	2,77004
	2 KO.	1177,8	3,07107
	3 KO.	1766,7	3,24716
Kalk.	CaO.	350	2,54406
	2 CaO.	700	2,84509
	3 CaO.	1050	3,02118
Kupferoxyd.	CuO.	496,6	2,69600
	2 CuO.	993,2	2,99703
	3 CuO.	1489,8	3,17312
Natron.	NaO.	387,2	2,58793
	2 NaO.	774,4	2,88896
	3 NaO.	1161,6	3,06505
Silberoxyd.	AgO.	1450	3,16136
	2 AgO.	2900	3,46239
	3 AgO.	4350	3,63848
Wasser.	HO.	112,5	2,05115
	2 HO.	225,0	2,35218
	3 HO.	337,5	2,52827
	4 HO.	450,0	2,65321
	5 HO.	562,5	2,75012
	6 HO.	675,0	2,82930
	7 HO.	787,5	2,89625
	8 HO.	900,0	2,95424
	9 HO.	1012,5	3,00539
	10 HO.	1125,0	3,05115
Zinkoxyd.	ZnO.	506,6	2,70466
	2 ZnO.	1013,2	3,00569
	3 ZnO.	1519,8	3,18178

Zusammensetzung der bei der organischen Ana- e am häufigsten vorkommenden Verbindungen. Logarithmisch berechnet.

Gefunden.	Gesucht.	Auf 100 Theile	Logarith.
	Bleioxyd	107,725	2,03321
xyd	Sauerstoff	7,170	0,85556
silber	Brom	42,554	1,62894
	Bromwasserstoff	43,086	1,63433
kalium.	Chlor	47,554	1,67718
	Kali	63,173	1,80053
natrium	Chlor	60,684	1,78307
	Natron	53,005	1,72431
platinammonium	Ammoniumoxyd	11,661	0,06676
	Ammoniak	7,625	0,88223
	Stickstoff	6,279	0,69791
platinkalium	Kali	19,303	1,28563
silber	Chlor	24,720	1,39304
	Chlorwasserstoff	25,417	1,40512
	Silber	75,280	1,87668
	Silberoxyd	80,856	1,90771
lber	Jod	54,020	1,73255
	Jodwasserstoff	54,446	1,73596
nsäure	Kohle	27,273	1,43573
nsaurer Baryt	Baryt	77,697	1,89040
nsaures Kali	Kali	68,168	1,83358
nsaurer Kalk	Kalk	56,000	1,74818
nsaures Natron	Natron	58,473	1,76695
roxyd	Sauerstoff	20,137	1,30400
l	Ammoniak	17,248	1,23674
	Stickstoff	14,204	1,15242
efelsaurer Baryt	Baryt	65,707	1,81761
	Schwefelsäure	34,294	1,53522
	Schwefel	13,717	1,13728
	Kohlensäure	18,862	1,27558
efels. Bleioxyd	Bleioxyd	73,609	1,86693
efelsaurer Kalk	Kalk	41,177	1,61465
efelsaures Kali	Kali	54,083	1,73306
efels. Natron	Natron	43,643	1,63991
.	Silberoxyd	107,407	2,03103
	Chlorsilber	132,837	2,12332
oxyd	Sauerstoff	6,896	0,83864
toff.	Ammoniumoxyd	185,720	2,26885
	Ammoniak	121,430	2,08432
	Cyan	185,720	2,26885
	Salpetersäure	385,720	2,58627
er	Wasserstoff	11,111	1,04575
	Sauerstoff	88,889	1,94884
xyd	Sauerstoff	19,740	1,29534

V. Zusammensetzung der bei den organi

2. Au

	Gefunden.	Formel.	Gesucht.	Formel.
1	Blei.	Pb.	Bleioxyd.	PbO.
2	Bleioxyd.	PbO.	Sauerstoff.	O.
3	Bromsilber.	AgBr.	Brom.	Br.
4			Bromwasserstff.	BrH.
5	Chlorkalium.	KCl.	Chlor.	Cl.
6			Kali.	KO.
7	Chlornatrium.	NaCl.	Chlor.	Cl.
8			Natron.	NaO.
9	Chlorplatinammonium.	$PtCl_2$, NH_4Cl	Ammoniumoxyd.	NH_4O.
10			Ammoniak.	NH_3.
11			Stickstoff.	N.
12	Chlorplatinkalium.	$PtCl_2$, KCl.	Kali.	KO.
13	Chlorsilber.	AgCl.	Chlor.	Cl.
14			Chlorwasserst.	ClH.
15			Silber.	Ag.
16			Silberoxyd.	AgO.
17	Jodsilber.	AgJ.	Jod.	J.
18			Jodwasserstoff.	JH.
19	Kohlensäure.	CO_2.	Kohle.	C.
20	Kohlensaurer Baryt.	BaO,CO_2.	Baryt.	BaO.
21	Kohlensaures Kali.	KO, CO_2	Kali.	KO.
22	Kohlensaurer Kalk.	CaO, CO_2.	Kalk.	CaO.
23	Kohlensaures Natron.	NaO, CO_2.	Natron.	NaO.
24	Kupferoxyd.	CuO.	Sauerstoff.	O.
25	Platin.	Pt.	Ammoniak.	NH_3.
26			Stickstoff.	N.
27	Schwefelsaurer Baryt.	BaO, SO_3.	Baryt.	BaO.
28			Schwefelsäure.	SO_3.
29			Schwefel.	S.
30			Kohlensäure.	CO_2.
31	Schwefels. Bleioxyd.	PbO, SO_3.	Bleioxyd.	PbO.
32	Schwefelsaurer Kalk.	CaO, SO_3	Kalk.	CaO.
33	Schwefelsaures Kali.	KO, SO_3.	Kali.	KO.
34	Schwefels. Natron.	NaO, SO_3.	Natron.	NaO.
35	Silber.	Ag.	Silberoxyd.	AgO.
36			Chlorsilber.	AgCl.
37	Silberoxyd.	AgO.	Sauerstoff.	O.
38	Stickstoff.	N.	Ammoniumoxyd.	NH_4O.
39			Ammoniak.	NH_3.
40			Cyan.	NC_2.
41			Salpetersäure.	NO_5.
42	Wasser.	HO.	Wasserstoff.	H.
43	Zinkoxyd.	ZnO.	Sauerstoff.	O.

Analysen am häufigsten vorkommenden Verbindungen.

Theile berechnet.

2	3	4	5	6	7	8	9
2,15450	3,23175	4,30900	5,38625	6,46350	7,54075	8,61800	9,69525
0,14340	0,21510	0,28680	0,35850	0,43020	0,50190	0,57360	0,64530
0,85108	1,27662	1,70216	2,12770	2,55324	2,97878	3,40432	3,82986
0,86172	1,29258	1,72344	2,15430	2,58516	3,01602	3,44688	3,87774
0,95108	1,42662	1,90216	2,37770	2,85324	3,32878	3,80432	4,27986
1,26350	1,89525	2,52700	3,15875	3,79050	4,42225	5,05400	5,68575
1,21368	1,82052	2,42736	3,03420	3,64104	4,24788	4,85472	5,46156
1,06010	1,59015	2,12020	2,65025	3,18030	3,71035	4,24040	4,77045
0,23322	0,34983	0,46644	0,58305	0,69966	0,81627	0,93288	1,04949
0,15284	0,22926	0,30568	0,38210	0,45852	0,53494	0,61136	0,68778
0,12558	0,18837	0,25116	0,31395	0,37674	0,43953	0,50232	0,56611
0,38606	0,57909	0,77212	0,96515	1,15818	1,35121	1,54424	1,73727
0,49440	0,74160	0,98880	1,23600	1,48320	1,73040	1,97760	2,22480
0,50834	0,76251	1,01668	1,27085	1,52502	1,77919	2,03336	2,28753
1,50560	2,25840	3,01120	3,76400	4,51680	5,26960	6,02240	6,77520
1,61712	2,42568	3,23424	4,04280	4,85136	5,65992	6,46848	7,27704
1,08040	1,62060	2,16080	2,70100	3,24120	3,78140	4,32160	4,86180
1,08892	1,63338	2,17784	2,72230	3,26676	3,81122	4,35568	4,90014
0,54545	0,81818	1,09091	1,36364	1,63636	1,90909	2,18182	2,45455
1,55394	2,33091	3,10788	3,88485	4,66182	5,43879	6,21576	6,99273
1,36336	2,04504	2,72672	3,40840	4,09008	4,77176	5,45344	6,13512
1,12000	1,68000	2,24000	2,80000	3,36000	3,92000	4,48000	5,04000
1,16946	1,75419	2,33892	2,92365	3,50838	4,09311	4,67784	5,26257
0,40274	0,60411	0,80548	1,00685	1,20822	1,40959	1,61096	1,81233
0,34496	0,51744	0,68992	0,86240	1,03488	1,20736	1,37982	1,55232
0,28408	0,42612	0,56816	0,71020	0,85224	0,99428	1,13632	1,27836
1,31412	1,97118	2,62824	3,28530	3,94236	4,59942	5,25648	5,91354
0,68588	1,02882	1,37176	1,71470	2,05764	2,40058	2,74352	3,08646
0,27434	0,41151	0,54868	0,68585	0,82302	0,96019	1,09736	1,23453
0,37724	0,56586	0,75448	0,94310	1,13172	1,32034	1,50896	1,69758
1,47218	2,20827	2,94436	3,68045	4,41654	5,15263	5,88872	6,62481
0,82352	1,23528	1,64704	2,05880	2,47056	2,88232	3,29408	3,70584
1,08166	1,62249	2,16332	2,70415	3,24498	3,78581	4,32664	4,86747
0,87286	1,30929	1,74572	2,18215	2,61858	3,05501	3,49144	3,92787
2,14814	3,22221	4,29628	5,37035	6,44442	7,51849	8,59256	9,66663
2,65674	3,98511	5,31348	6,64185	7,97022	9,29859	10,62696	11,95533
0,13792	0,20688	0,27584	0,34480	0,41376	0,48272	0,55168	0,62064
3,71440	5,57160	7,42880	9,28600	11,14320	13,00040	14,85760	16,71480
2,42860	3,64290	4,85720	6,07150	7,28580	8,50010	9,71440	10,92870
3,71440	5,57160	7,42880	9,28600	11,14320	13,00040	14,85760	16,71480
7,71440	11,57160	15,42880	19,28600	23,14320	27,00040	30,85760	34,71480
0,22222	0,33333	0,44444	0,55556	0,66667	0,77778	0,88889	1,00000
0,39480	0,59220	0,78960	0,98700	1,18440	1,38180	1,57920	1,77660

VI. Specif. und abs. Gewicht von Luft; CO_2; O; N; H.

1000—9000 Cb. C. Gas bei 0° C. und 760^{Mm} B. wiegen in Grammen:

Gasarten.	Sp. Gew.*)	Logar.	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000
Atmosphärische Luft.	1,00000	00000	1,2995	2,5990	3,8985	5,1980	6,4975	7,7970	9,0965	10,3960	11,6955
Kohlensäure.	1,52910	18443	1,9870	3,9740	5,9610	7,9480	9,9350	11,9220	13,9090	15,8960	17,8830
Sauerstoff.	1,10563	04360	1,4367	2,8734	4,3101	5,7468	7,1835	8,6202	10,0569	11,4936	12,9303
Stickstoff.	0,97137	98738	1,2623	2,5246	3,7869	5,0492	6,3315	7,5738	8,8361	10,0984	11,3607
Wasserstoff.	0,06926	84048	0,0900	0,1800	0,2700	0,3600	0,4500	0,5400	0,6300	0,7200	0,8100

*) Nach Regnault., Journal XXXV. 203.

log. 1,2995 = 0,11377. log. 1,9870 = 0,29819. log. 1,4367 = 0,15736. log. 1,2623 = 0,10116. log. 0,0900 = 0,95424 — 2.

1 Gramm Gas nimmt bei 0° C. und 760^{Mm} B. das Volumen ein in Cb.C:

Atmosph. Luft: 769,54; log. = 2,88623. Kohlensäure: 503,27; log. = 2,70180. Sauerstoff: 696,04; log. = 2,84263. Stickstoff: 792,23; log. = 2,89885. Wasserstoff: 11111,0; log. = 4,04575.

VII. Ausdehnungscoëfficient der verschiedenen Gasarten zwischen 0° und 100°.

1. Atmosph. Luft	0,3665*)	log. 56407.		6. Kohlensäure	0,3719***)	log. 57042.
2. Ammoniakgas	0,3713**)	log. 56972.		7. Schweflige Säure	0,3856*)	log. 58613.
3. Chlorwasserstoff	0,3681**)	log. 56596.		8. Sauerstoff	0,3685†)	log. 56643.
4. Cyan	0,3682**)	log. 56603.		9. Stickstoffoxydul	0,3676	log. 56537.
5. Kohlenoxyd	0,3666**)	log. 56419.		10. Wasserstoff	0,3656	log. 56300.

*) Magn., Journ. XXV, 175. **) Regn., ebd. XXVI, 1. ***) Regn., ebd. XXXV, 223. †) Md.

VIII. Volumen von 1,00000 Cb.C. Luft zwischen 0° und 30° C.

Temp.	Volumen.	Logarith.	Diff.	Temp.	Volumen.	Logarith.	Diff.
0°	1,00000	0,00000	158	16°	1,05856	0,02471	150
1°	1,00366	0,00158	159	17°	1,06222	0,02621	149
2°	1,00732	0,00317	157	18°	1,06588	0,02770	150
3°	1,01098	0,00474	157	19°	1,06954	0,02920	148
4°	1,01464	0,00631	156	20°	1,07320	0,03068	147
5°	1,01830	0,00787	156	21°	1,07686	0,03215	148
6°	1,02196	0,00943	156	22°	1,08052	0,03363	147
7°	1,02562	0,01099	156	23°	1,08418	0,03510	146
8°	1,02928	0,01253	154	24°	1,08784	0,03656	146
9°	1,03294	0,01407	154	25°	1,09150	0,03802	145
10°	1,03660	0,01561	153	26°	1,09516	0,03947	145
11°	1,04026	0,01714	152	27°	1,09882	0,04092	145
12°	1,04392	0,01866	152	28°	1,10248	0,04237	143
13°	1,04758	0,02018	152	29°	1,10614	0,04380	144
14°	1,05124	0,02170	151	30°	1,10980	0,04524	
15°	1,05490	0,02321					

0,°1	0,00036
0,°2	0,00073
0,°3	0,00109
0,°4	0,00146
0,°5	0,00183
0,°6	0,00219
0,°7	0,00256
0,°8	0,00292
0,°9	0,00329

IX. Umwandlung der Pariser Zolle und Linien in Millimétres.

Zoll.	Lin.	Mm.	Zoll.	Lin.	Mm.	Zoll.	Lin.	Mm.	Linien.	Mm.
26	0	703,82	27	0	730,89	28	0	757,96	0,1	0,22
	1	706,07		1	733,15		1	760,22	0,2	0,45
	2	708,33		2	735,40		2	762,47	0,3	0,67
	3	710,59		3	737,66		3	764,73	0,4	0,90
	4	712,84		4	739,91		4	766,98	0,5	1,12
	5	715,10		5	742,17		5	769,24	0,6	1,35
	6	717,36		6	744,42		6	771,49	0,7	1,57
	7	719,61		7	746,68		7	773,75	0,8	1,80
	8	721,86		8	748,94		8	776,01	0,9	2,02
	9	724,12		9	751,19		9	778,26		
	10	726,38		10	753,45		10	780,51		
	11	728,63		11	755,70		11	782,77		

X. Tafel der Spannkräfte des Wasserdampfes, berechnet nach der Formel:*)

$$e = 4{,}525 \,.\, \mathrm{Mm}\; 10^{\frac{7{,}4475 \,.\, t}{234{,}69 + t}}$$

t	e	t	e	t	e	t	e
°C.	Mm.	°C.	Mm.	°C.	Mm.	°C.	Mm.
−20	0,916	15	12,677	50	91,965	85	432,295
−19	0,999	16	13,519	51	96,630	86	449,603
−18	1,089	17	14,409	52	101,497	87	467,489
−17	1,186	18	15,351	53	106,572	88	485,970
−16	1,290	19	16,345	54	111,864	89	505,060
−15	1,403	20	17,396	55	117,378	90	524,775
−14	1,525	21	18,505	56	123,124	91	545,133
−13	1,655	22	19,675	57	129,109	92	566,147
−12	1,796	23	20,909	58	135,341	93	587,836
−11	1,947	24	22,211	59	141,829	94	610,217
−10	2,109	25	23,582	60	148,579	95	633,305
− 9	2,284	26	25,026	61	155,603	96	657,120
− 8	2,471	27	26,547	62	162,908	97	681,683
− 7	2,671	28	28,148	63	170,502	98	707,000
− 6	2,886	29	29,832	64	178,397	99	733,100
− 5	3,115	30	31,602	65	186,601	100	760,000
− 4	3,361	31	33,464	66	195,124	101	787,718
− 3	3,624	32	35,419	67	203,975	102	816,273
− 2	3,905	33	37,473	68	213,166	103	845,683
− 1	4,205	34	39,630	69	222,706	104	875,971
0	4,525	35	41,893	70	232,606	105	907,157
+ 1	4,867	36	44,268	71	242,877	106	939,260
2	5,231	37	46,758	72	253,530	107	972,296
3	5,619	38	49,368	73	264,577	108	1006,300
4	6,032	39	52,103	74	276,029	109	1041,278
5	6,471	40	54,969	75	287,898	110	1077,261
6	6,939	41	57,969	76	300,193	111	1114,268
7	7,436	42	61,109	77	312,934	112	1152,321
8	7,964	43	64,396	78	326,127	113	1191,444
9	8,525	44	67,833	79	339,786	114	1231,660
10	9,126	45	71,427	80	353,926	115	1272,986
11	9,751	46	75,185	81	368,558	116	1315,462
12	10,421	47	79,111	82	383,697	117	1359,094
13	11,130	48	83,212	83	399,357	118	1403,915
14	11,882	49	87,494	84	415,552		

*) Nach Magnus. Journ. B. XXXII, S. 1. 462.

XI. Vergleichende Tabelle über die Grade der gebräuchlichen Thermometer.

1) Vergleichung der Celsius'schen Thermometerscala mit denen von Réaumür und Fahrenheit.

Celsius.	Réaumür.	Fahrenheit.	Celsius.	Réaumür.	Fahrenheit.	Celsius.	Réaumür.	Fahrenheit.
+100	+80	+212	+ 53	+42,4	+127,4	+ 6	+ 4,8	+ 42,8
99	79,2	210,2	52	41,6	125,6	5	4	41
98	78,4	208,4	51	40,8	123,8	4	3,2	39,2
97	77,6	206,6	50	40	122	3	2,4	37,4
96	76,8	204,8	49	39,2	120,2	2	1,6	35,6
95	76	203	48	38,4	118,4	1	0,8	33,8
94	75,2	201,2	47	37,6	116,6	0	0	32
93	74,4	199,4	46	36,8	114,8	— 1	— 0,8	30,2
92	73,6	197,6	45	36	113	2	1,6	28,4
91	72,8	195,8	44	35,2	111,2	3	2,4	26,6
90	72	194	43	34,4	109,4	4	3,2	24,8
89	71,2	192,2	42	33,6	107,6	5	4	23
88	70,4	190,4	41	32,8	105,8	6	4,8	21,2
87	69,6	188,6	40	32	104	7	5,6	19,4
86	68,8	186,8	39	31,2	102,2	8	6,4	17,6
85	68	185	38	30,4	100,4	9	7,2	15,8
84	67,2	183,2	37	29,6	98,6	10	8	14
83	66,4	181,4	36	28,8	96,8	11	8,8	12,2
82	65,6	179,6	35	28	95	12	9,6	10,4
81	64,8	177,8	34	27,2	93,2	13	10,4	8,6
80	64	176	33	26,4	91,4	14	11,2	6,8
79	63,2	174,2	32	25,6	89,6	15	12	5
78	62,4	172,4	31	24,8	87,8	16	12,8	3,2
77	61,6	170,6	30	24	86	17	13,6	1,4
76	60,8	168,8	29	23,2	84,2	18	14,4	— 0,4
75	60	167	28	22,4	82,4	19	15,2	2,2
74	59,2	165,2	27	21,6	80,6	20	16	4
73	58,4	163,4	26	20,8	78,8	21	16,8	5,8
72	57,6	161,6	25	20	77	22	17,6	7,6
71	56,8	159,8	24	19,2	75,2	23	18,4	9,4
70	56	158	23	18,4	73,4	24	19,2	11,2
69	55,2	156,2	22	17,6	71,6	25	20	13
68	54,4	154,4	21	16,8	69,8	26	20,8	14,8
67	53,6	152,6	20	16	68	27	21,6	16,6
66	52,8	150,8	19	15,2	66,2	28	22,4	18,4
65	52	149	18	14,4	64,4	29	23,2	20,2
64	51,2	147,2	17	13,6	62,6	30	24	22
63	50,4	145,4	16	12,8	60,8	31	24,8	23,8
62	49,6	143,6	15	12	59	32	25,6	25,6
61	48,8	141,8	14	11,2	57,2	33	26,4	27,4
60	48	140	13	10,4	55,4	34	27,2	29,2
59	47,2	138,2	12	9,6	53,6	35	28	31
58	46,4	136,4	11	8,8	51,8	36	28,8	32,8
57	45,6	134,6	10	8	50	37	29,6	34,6
56	44,8	132,8	9	7,2	48,	38	30,4	36,4
55	44	131	8	6,4	46,	39	31,2	38,2
54	43,2	129,2	7	5,6	44,6	40	32	40

2) Vergleichung der Réaumür'schen Thermometerscala mit der Fahrenheit'schen und Celsius'schen.

Réaumür.	Fahrenheit.	Celsius.	Réaumür.	Fahrenheit.	Celsius.	Réaumür.	Fahrenheit.	Celsius.
+80	+212	+100	+42	+126,50	+52,50	+ 4	+ 41	+ 5
79	209,75	98,75	41	124,25	51,25	3	38,75	3,75
78	207,50	97,50	40	122	50	2	36,50	2,50
77	205,25	96,25	39	119,75	48,75	1	34,25	1,25
76	203	95	38	117,50	47,50	0	32	0
75	200,75	93,75	37	115,25	46,25	— 1	29,75	— 1,25
74	198,50	92,50	36	113	45	2	27,50	2,50
73	196,25	91,25	35	110,75	43,75	3	25,25	3,75
72	194	90	34	108,50	42,50	4	23	5
71	191,75	88,75	33	106,25	41,25	5	20,75	6,25
70	189,50	87,50	32	104	40	6	18,50	7,50
69	187,25	86,25	31	101,75	38,75	7	16,25	8,75
68	185	85	30	99,50	37,50	8	14	10
67	182,75	83,75	29	97,25	36,25	9	11,75	11,25
66	180,50	82,50	28	95	35	10	9,50	12,50
65	178,25	81,25	27	92,75	33,75	11	7,25	13,75
64	176	80	26	90,50	32,50	12	5	15
63	173,75	78,75	25	88,25	31,25	13	2,75	16,25
62	171,50	77,50	24	86	30	14	0,50	17,50
61	169,25	76,25	23	83,75	28,75	15	— 1,75	18,75
60	167	75	22	81,50	27,50	16	4	20
59	164,75	73,75	21	79,25	26,25	17	6,25	21,25
58	162,50	72,50	20	77	25	18	8,50	22,50
57	160,25	71,25	19	74,75	23,75	19	10,75	23,75
56	158	70	18	72,50	22,50	20	13	25
55	155,75	68,75	17	70,25	21,25	21	15,25	26,25
54	153,50	67,50	16	68	20	22	17,50	27,50
53	151,25	66,25	15	65,75	18,75	23	19,75	28,75
52	149	65	14	63,50	17,50	24	22	30
51	146,75	63,75	13	61,25	16,25	25	24,25	31,25
50	144,50	62,50	12	59	15	26	26,50	32,50
49	142,25	61,25	11	56,75	13,75	27	28,75	33,75
48	140	60	10	54,50	12,50	28	31	35
47	137,75	58,75	9	52,25	11,25	29	33,25	36,25
46	135,50	57,50	8	50	10	30	35,50	37,50
45	133,25	56,25	7	47,75	8,75	31	37,75	38,75
44	131	55	6	45,50	7,50	32	40	40
43	128,75	53,75	5	43,25	6,25			

3) Vergleichung der Fahrenheit'schen Thermometerscala mit der Celsius'schen und Réaumür'schen.

Fahrenheit.	Celsius.	Réaumür.	Fahrenheit.	Celsius.	Réaumür.	Fahrenheit.	Celsius.	Réaumür.
+212	+100	+80	+164	+73,33	+58,67	+116	+46,67	+37,33
211	99,44	79,56	163	72,78	58,22	115	46,11	36,89
210	98,89	79,11	162	72,22	57,78	114	45,55	36,44
209	98,33	78,67	161	71,67	57,33	113	45	36
208	97,78	78,22	160	71,11	56,89	112	44,44	35,56
207	97,22	77,78	159	70,55	56,44	111	43,89	35,11
206	96,67	77,33	158	70	56	110	43,33	34,67
205	96,11	76,89	157	69,44	55,56	109	42,78	34,22
204	95,55	76,44	156	68,89	55,11	108	42,22	33,78
203	95	76	155	68,33	54,67	107	41,67	33,33
202	94,44	75,56	154	67,78	54,22	106	41,11	32,89
201	93,89	75,11	153	67,22	53,78	105	40,55	32,44
200	93,33	74,67	152	66,67	53,33	104	40	32
199	92,78	74,22	151	66,11	52,89	103	39,44	31,56
198	92,22	73,78	150	65,55	52,44	102	38,89	31,11
197	91,67	73,33	149	65	52	101	38,33	30,67
196	91,11	72,89	148	64,44	51,56	100	37,78	30,22
195	90,55	72,44	147	63,89	51,11	99	37,22	29,78
194	90	72	146	63,33	50,67	98	36,67	29,33
193	89,44	71,56	145	62,78	50,22	97	36,11	28,89
192	88,89	71,11	144	62,22	49,78	96	35,55	28,44
191	88,33	70,67	143	61,67	49,33	95	35	28
190	87,78	70,22	142	61,11	48,89	94	34,44	27,56
189	87,22	69,78	141	60,55	48,44	93	33,89	27,11
188	86,67	69,33	140	60	48	92	33,33	26,67
187	86,11	68,89	139	59,44	47,56	91	32,78	26,22
186	85,55	68,44	138	58,89	47,11	90	32,22	25,78
185	85	68	137	58,33	46,67	89	31,67	25,33
184	84,44	67,56	136	57,78	46,22	88	31,11	24,89
183	83,89	67,11	135	57,22	45,78	87	30,55	24,44
182	83,33	66,67	134	56,67	45,33	86	30	24
181	82,78	66,22	133	56,11	44,89	85	29,44	23,56
180	82,22	65,78	132	55,55	44,44	84	28,89	23,11
179	81,67	65,33	131	55	44	83	28,33	22,67
178	81,11	64,89	130	54,44	43,56	82	27,78	22,22
177	80,55	64,44	129	53,89	43,11	81	27,22	21,78
176	80	64	128	53,33	42,67	80	26,67	21,33
175	79,44	63,56	127	52,78	42,22	79	26,11	20,89
174	78,89	63,11	126	52,22	41,78	78	25,55	20,44
173	78,33	62,67	125	51,67	41,33	77	25	20
172	77,78	62,22	124	51,11	40,89	76	24,44	19,56
171	77,22	61,78	123	50,55	40,44	75	23,89	19,11
170	76,67	61,33	122	50	40	74	23,33	18,67
169	76,11	60,89	121	49,44	39,56	73	22,78	18,22
168	75,55	60,44	120	48,89	39,11	72	22,22	17,78
167	75	60	119	48,33	38,67	71	21,67	17,33
166	74,44	59,56	118	47,78	38,22	70	21,11	16,89
165	73,89	59,11	117	47,22	37,78	69	20,55	16,44

Fahrenheit.	Celsius.	Réaumür.	Fahrenheit.	Celsius.	Réaumür.	Fahrenheit.	Celsius.	Réaumür.
+ 68	+ 20	+ 16	+ 31	+ 0,55	+ 0,44	— 5	— 20,55	+ 16,44
67	19,44	15,56	30	— 1,11	0,89	6	21,11	16,89
66	18,89	15,11	29	1,67	1,33	7	21,67	17,33
65	18,33	14,67	28	2,22	1,78	8	22,22	17,78
64	17,78	14,22	27	2,78	2,22	9	22,78	18,22
63	17,22	13,78	26	3,33	2,67	10	23,33	18,67
62	16,67	13,33	25	3,89	3,11	11	23,89	19,11
61	16,11	12,89	24	4,44	3,56	12	24,44	19,56
60	15,55	12,44	23	5	4	13	25	20
59	15	12	22	5,55	4,44	14	25,55	20,44
58	14,44	11,56	21	6,11	4,89	15	26,11	20,89
57	13,89	11,11	20	6,67	5,33	16	26,67	21,33
56	13,33	10,67	19	7,22	5,78	17	27,22	21,78
55	12,78	10,22	18	7,78	6,22	18	27,78	22,22
54	12,22	9,78	17	8,33	6,67	19	28,33	22,67
53	11,67	9,33	16	8,89	7,12	20	28,89	23,11
52	11,11	8,89	15	9,44	7,56	21	29,44	23,56
51	10,55	8,44	14	10	8	22	30	24
50	10	8	13	10,55	8,44	23	30,55	24,44
49	9,44	7,56	12	11,11	8,89	24	31,11	24,89
48	8,89	7,11	11	11,67	9,33	25	31,67	25,33
47	8,33	6,67	10	12,22	9,78	26	32,22	25,78
46	7,78	6,22	9	12,78	10,22	27	32,78	26,22
45	7,22	5,78	8	13,33	10,67	28	33,33	26,67
44	6,67	5,33	7	13,89	11,11	29	33,89	27,11
43	6,11	4,89	6	14,44	11,56	30	34,44	27,56
42	5,55	4,44	5	15	12	31	35	28
41	5	4	4	15,55	12,44	32	35,55	28,44
40	4,44	3,56	3	16,11	12,89	33	36,11	28,89
39	3,89	3,11	2	16,67	13,33	34	36,67	29,33
38	3,33	2,67	1	17,22	13,78	35	37,22	29,78
37	2,78	2,22	0	17,78	14,22	36	37,78	30,22
36	2,22	1,78	— 1	18,33	14,67	37	38,33	30,67
35	1,67	1,33	2	18,89	15,11	38	38,89	31,11
34	1,11	0,89	3	19,44	15,56	39	39,44	31,56
33	0,55	0,44	4	20	16	40	40	32
32	0	0						

. Tafel für die Ausdehnung der Gase für die hunderttheilige Scala. $\delta = 0,003665$.

Log. $(1+\delta t)$	Diff.	t°	Log. $(1+\delta t)$	Diff.
0,00000		45	0,06629	137
0,00158	158	46	0,06766	137
0,00317	159	47	0,06902	136
0,00475	158	48	0,07037	135
0,00632	157	49	0,07172	135
0,00788	156	50	0,07307	135
0,00944	156	51	0,07441	134
0,01100	156	52	0,07575	134
0,01255	155	53	0,07709	134
0,01409	154	54	0,07842	133
0,01563	154	55	0,07974	132
0,01716	153	56	0,08107	133
0,01869	153	57	0,08239	132
0,02021	152	58	0,08370	131
0,02173	152	59	0,08501	131
0,02324	151	60	0,08632	131
0,02474	150	61	0,08762	130
0,02624	150	62	0,08892	130
0,02774	150	63	0,09021	129
0,02923	149	64	0,09151	130
0,03072	149	65	0,09279	128
0,03219	147	66	0,09408	129
0,03367	147	67	0,09535	127
0,03514	147	68	0,09663	128
0,03661	147	69	0,09790	127
0,03807	146	70	0,09917	127
0,03952	145	71	0,10044	127
0,04097	145	72	0,10170	126
0,04242	145	73	0,10296	126
0,04386	144	74	0,10421	125
0,04530	144	75	0,10546	125
0,04673	144	76	0,10671	125
0,04816	143	77	0,10795	125
0,04958	142	78	0,10919	124
0,05100	142	79	0,11043	124
0,05241	141	80	0,11166	123
0,05382	141	81	0,11289	123
0,05522	140	82	0,11412	123
0,05662	140	83	0,11534	122
0,05801	139	84	0,11656	122
0,05941	140	85	0,11777	121
0,06079	138	86	0,11898	121
0,06217	138	87	0,12019	121
0,06355	138	88	0,12140	121
0,06492	137	89	0,12260	120

t°	Log. $(1+\delta t)$	Diff.	t°	Log. $(1+\delta t)$	Diff.
90°	0,12380	120	140°	0,17986	105
91	0,12499	119	141	0,18091	105
92	0,12619	120	142	0,18196	105
93	0,12737	118	143	0,18301	105
94	0,12856	119	144	0,18405	104
95	0,12974	118	145	0,18509	104
96	0,13092	118	146	0,18613	104
97	0,13210	118	147	0,18716	103
98	0,13327	117	148	0,18820	104
99	0,13444	117	149	0,18923	103
100	0,13560	116	150	0,19026	103
101	0,13677	117	151	0,19128	102
102	0,13793	116	152	0,19231	103
103	0,13908	115	153	0,19333	102
104	0,14024	116	154	0,19435	102
105	0,14139	115	155	0,19536	101
106	0,14254	115	156	0,19638	102
107	0,14368	114	157	0,19739	101
108	0,14482	114	158	0,19840	101
109	0,14596	114	159	0,19940	100
110	0,14710	114	160	0,20041	101
111	0,14823	113	161	0,20141	100
112	0,14936	113	162	0,20241	100
113	0,15049	113	163	0,20341	100
114	0,15161	112	164	0,20440	99
115	0,15273	112	165	0,20539	99
116	0,15385	112	166	0,20639	100
117	0,15497	112	167	0,20738	99
118	0,15608	111	168	0,20836	98
119	0,15719	111	169	0,20934	98
120	0,15830	111	170	0,21033	99
121	0,15940	110	171	0,21131	98
122	0,16050	110	172	0,21228	97
123	0,16160	110	173	0,21326	98
124	0,16270	110	174	0,21423	97
125	0,16379	109	175	0,21520	97
126	0,16488	109	176	0,21617	97
127	0,16597	109	177	0,21714	97
128	0,16705	108	178	0,21810	96
129	0,16813	108	179	0,21906	96
130	0,16921	108	180	0,22002	96
131	0,17029	108	181	0,22098	96
132	0,17136	107	182	0,22194	96
133	0,17244	108	183	0,22289	95
134	0,17350	106	184	0,22384	95
135	0,17457	107	185	0,22479	95
136	0,17563	106	186	0,22574	95
137	0,17670	106	187	0,22669	95
138	0,17775	105	188	0,22763	94
139	0,17881	106	189	0,22857	94

t°	Log.(1+δt)	Diff.	t°	Log.(1+δt)	Diff.
190°	0,22951	94	240°	0,27406	85
191	0,23045	94	241	0,27491	85
192	0,23138	93	242	0,27575	84
193	0,23232	94	243	0,27659	84
194	0,23325	93	244	0,27743	84
195	0,23418	93	245	0,27827	84
196	0,23510	92	246	0,27911	84
197	0,23603	93	247	0,27995	84
198	0,23695	92	248	0,28078	83
199	0,23787	92	249	0,28161	83
200	0,23879	92	250	0,28245	84
201	0,23971	92	251	0,28328	83
202	0,24063	92	252	0,28411	83
203	0,24154	91	253	0,28493	82
204	0,24245	91	254	0,28576	83
205	0,24336	91	255	0,28658	82
206	0,24427	91	256	0,28740	82
207	0,24518	91	257	0,28822	82
208	0,24608	90	258	0,28904	82
209	0,24698	90	259	0,28986	82
210	0,24788	90	260	0,29068	82
211	0,24878	90	261	0,29149	81
212	0,24968	90	262	0,29230	81
213	0,25057	89	263	0,29311	81
214	0,25147	90	264	0,29392	81
215	0,25236	89	265	0,29473	81
216	0,25325	89	266	0,29554	81
217	0,25413	88	267	0,29634	80
218	0,25501	88	268	0,29715	81
219	0,25590	89	269	0,29795	80
220	0,25678	88	270	0,29875	80
221	0,25767	89	271	0,29955	80
222	0,25854	87	272	0,30035	80
223	0,25942	88	273	0,30114	79
224	0,26030	88	274	0,30194	80
225	0,26117	87	275	0,30273	79
226	0,26204	87	276	0,30352	79
227	0,26291	87	277	0,30431	79
228	0,26378	87	278	0,30510	79
229	0,26464	86	279	0,30589	79
230	0,26551	87	280	0,30668	79
231	0,26637	86	281	0,30746	78
232	0,26723	86	282	0,30825	79
233	0,26809	86	283	0,30903	78
234	0,26895	86	284	0,30981	78
235	0,26980	85	285	0,31059	78
236	0,27066	86	286	0,31137	78
237	0,27151	85	287	0,31214	77
238	0,27236	85	288	0,31291	77
239	0,27321	85	289	0,31368	77

t°	Log. (1+δt)	Diff.
290°	0,31446	78
291	0,31523	77
292	0,31600	77
293	0,31677	77
294	0,31754	77
295	0,31830	76
296	0,31907	77
297	0,31983	76
298	0,32059	76
299	0,32135	76
300	0,32211	76
301	0,32287	76
302	0,32362	75
303	0,32438	76
304	0,32513	75
305	0,32588	75
306	0,32664	76
307	0,32738	74
308	0,32813	75
309	0,32888	75
310	0,32963	75
311	0,33037	74
312	0,33111	74
313	0,33186	75
314	0,33260	74
315	0,33334	74
316	0,33407	73
317	0,33481	74
318	0,33555	74
319	0,33628	73
320	0,33701	73
321	0,33775	74
322	0,33848	73
323	0,33921	73
324	0,33993	72
325°	0,34066	73
326	0,34139	73
327	0,34211	72
328	0,34284	73
329	0,34356	72
330	0,34428	72
331	0,34500	72
332	0,34572	72
333	0,34643	71
334	0,34715	72
335	0,34787	72
336	0,34858	71
337	0,34929	71
338	0,35000	71
339	0,35071	71
340	0,35142	71
341	0,35213	71
342	0,35284	71
343	0,35355	71
344	0,35425	70
345	0,35495	70
346	0,35566	71
347	0,35636	70
348	0,35706	70
349	0,35776	70
350	0,35845	69
351	0,35915	70
352	0,35985	70
353	0,36054	69
354	0,36123	69
355	0,36193	70
356	0,36262	69
357	0,36331	69
358	0,36400	69
359	0,36468	68

Anhang.

Ein Volumen Luft vermehrt sich, wenn der Ausdehnungscoëfficient auch bei höheren Temperaturen = 0,003665 ist, um das

Doppelte,	von	0°	bis	272°,8	C.	erhitzt.
3fache,	„	„	„	545°,7	„	„
4fache,	„	„	„	818°,5	„	„
5fache,	„	„	„	1091°,4	„	„
6fache,	„	„	„	1364°,2	„	„
7fache,	„	„	„	1637°,1	„	„
8fache,	„	„	„	1909°,9	„	„
9fache,	„	„	„	2182°,8	„	„
10fache,	„	„	„	2455°,6	„	„

Beobachter.	Siedepunct °C.	Mm.	Gewöhnlicher Zust.	sp. Gew.
			6,70	
erlich				
			Gas	
erlich			5,76	
	132°			
erlich			3,70	4°
erlich				
			Gas	
			Gas	
erlich	86°		0,85	
	209°		1,0539	10°
erlich	245°		0,657	
	108°		0,87	18°
g	191°		1,0073	15°
ran und Capitaine	195°		0,850	
roet	214°		1,036	15°
y	85,°5		0,85	15°
o	156°		0,847	20°
			Gas	
			Gas	
dt	160°			
en	119°		0,8849	
rti	209°	756	1,297	20°
erlich	47°		2,966	
			Gas	
e u. Gélis	164°		0,967	25°
e u. Gélis	110°			
e u. Gélis	144°		0,83	
nde	175°		0,86	13°
	204°		0,9857	
nde	135°			
nde	250°			
	171,°5		0,842	15°
izer	173°			
	282°			
	237°		0,984	15°
u. Péligot	275°			
ussac, Thénard	15,5	4Atm.	Gas	
roet	180°			
	94,°4		1,502	18°
erlich	210°		1,457	7°

	Name der Dämpfe und Gase.	Zusammensetzung.		Dichtigkeit berechn.	Dichtigkeit beobacht.
109	Chloressigsäure	$C_4Cl_3O_3$		10,6615	
110	Chloressigäther	$C_8H_5Cl_3O_4$	¼	6,6101	6,64
111	Chlorkohlensäure	C_2ClO_2	¼	4,9365	
112	Chlorkohlensäureäther	$C_6H_5ClO_4$	¼	3,7466	3,823
113	Chlorkohlenstoff (187)				
114	Chloroform (162)				
115	Chloroxyd	ClO_4	¼	2,3301	2,3227
116	Chlorschwefelsäure	$S_2Cl_2O_6$	¼	4,7441	4,665
117	Chlorwasserstoffsäure	ClH	¼	1,2590	1,2474
118	Chlorwasserstoffäther (16)				
119	Chrom	Cr		3,62646	
120	Chromoxychlorid	CrO_2Cl	¼	5,36776	5,4
121	Cinnamen	$C_{16}H_8$	¼	3,5932	3,55
122	Citren	$C_{20}H_{16}$	¼	4,6988	4,73
123	Citrilen	$C_{20}H_{16}$	¼	4,6988	5,08
124	Citronöl	$C_{20}H_{16}$	¼	4,6988	4,84
125	Colophen	$C_{40}H_{48}$	¼	11,5967	11,13
126	Cumen	$C_{18}H_{12}$	¼	4,1485	3,96
127	Cuminol	$C_{20}H_{12}O_2$	¼	5,1160	5,24
128	Cumins. Aether	$C_{24}H_{16}O_4$	¼	6,6337	6,65
129	Cyan	C_2N	¼	1,7966	1,8064
130	Cyanbromür	C_2NBr	¼	3,672	
131	Cyanchlorür	C_2NCl	¼	2,1227	
132	„ festes	$3C_2N, Cl_3$	¼	6,3681	6,35
133	Cyanwasserstoff	C_2NH	¼	0,9328	0,9476
134	Cyanwasserstoffäther (21)				
135	Cymen	$C_{20}H_{14}$	¼	4,6298	4,50
136	Dracyl	$C_{14}H_8$	¼	3,1786	3,264
137	Ditetryl (254)				
138	Dumasin	$C_{10}H_8O$	¼	5,2517	5,204
139	Elaën	$C_{16}H_{16}$	¼	3,8696	4,071
140	Elaldehyd	$C_{12}H_{12}O_6$	¼	4,5632	4,5157
141	Elayl	C_4H_4	¼	0,96742	0,9852
142	Elaylbromür	$C_4H_4Br_2$	¼	6,4955	6,485
143	Elaylchlorür	$C_4H_4Cl_2$	¼	3,4163	3,478
144	Elaylchlorür b.	$C_4H_4Cl_2$	¼	3,4163	3,478
145	Elayljodür	$C_4H_4J_2$	¼	9,7350	
146	Elemiöl	$C_{20}H_{16}$	¼	6,2651	6,287
147	Esdragonöl (52)	$C_{22}H_{21}O_3$			6,157
		$C_{20}H_{12}O_2$	¼	5,1160	
148	Essigäther	$C_8H_8O_4$	¼	3,0405	3,067
149	Essiggeist (1)				
150	Essigsäure (8. 9)				
151	Fluor	Fl		1,2889	
152	Fluorwasserstoff	FlH	¼	0,6795	
153	Formal	$C_6H_8O_3$	¼	2,4415	2,4072
154	Formomethylal (153)				
155	Formosal ( )	$C_4H_5O_2$	¼	1,95788	1,824
156	Formyl	C_2H	¼	0,89832	
157	Formylhyperbromid	$C_2H_1Br_3$	¼	8,76639	
158	Formylchlorür	C_2H_1Cl	¼	3,34722	3,321
159	Formylchlorid	$C_2H_1Cl_2$	¼	5,7961	5,767
160	„ „	$C_2H_1Cl_2$	¼	5,7961	5,796
161	Formylsäure (30)				
162	Formylsuperchlorid	$C_2H_1Cl_3$	¼	4,1250	4,465
163	Formylsuperjodid	$C_2H_1J_3$	¼	13,6005	

Beobachter.	Siedepunct °C.	Mm.	Gewöhnlicher Zust.	sp. Gew.
…	164°		1,367	
	94°	773	1,133	15°
…ssac			Gas	
…t	77°		1,659	
Arago	10°	40Atm.	Gas	
	118°	760	1,71	21°
…t u. Cahours	140°			
…an u. Capitaine	165°		0,847	15°
…an u. Capitaine	168°—175°		0,88	
…an u. Capitaine	165°		0,844	
	310—315°		0,94	9°
…t u. Cahours	144°			
…t u. Cahours	220°			
…t u. Cahours	240°			
…ssac	7°	3,6Atm.	Gas	
…ssac			Gas	
…t u. Cahours	165°			
… u. Boudault	106°		0,864	23°
	120°			
	110°			
	94°			
…			Gas	
…t	129,°5	762	2,164	21°
…t	82,°5	756	1,256	12°
…t	64°		1,174	17°
	171°		0,844	17°
	206°		0,945	15°
…t				
	74°	760	0,888	21°
	38°			
	35—40°		1,250	15°
	135°		1,576	19°
	102°		1,530	17°
	60,°8		1,480	18°

	Name der Dämpfe und Gase.	Zusammensetzung.	Dichtigkeit berechn.	Dichtigkeit beobacht
164	Fuselöl (43)			
165	Holländ. Flüssigk. (143)			
166	Holzäther (219)			
167	Holzgeist (220)			
168	Jod	J	8,76764	8,716
169	Jodätherin (145)			
170	Jodaldehyden (6)			
171	Jodoform (163)			
172	Jodwasserstoff	JH	4,3883	4,346
173	Jodwasserstoffäther (22)			
174	Kakodyl	C_4H_6As	7,2556	7,101
175	Kakodylchlorür	C_4H_6AsCl	4,8522	4,56
176	„ bas.	$3(C_4H_6AsCl)(C_4H_6AsO)$	5,5662	5,46
177	Kakodylcyanür	C_4H_6AsCy	4,5261	4,63
178	Kakodyloxyd	C_4H_6AsO	7,8084	7,555
179	Kakodylsulfür	C_4H_6AsS	8,3612	7,72
180	Kakodylsulfid	$C_4H_6AsS_2$		
181	Kakodyljodür	C_4H_6AsJ	8,0116	
182	Kiesel	Si	1,9629	
183	Kieselsäureäther	$SiO_3,2C_4H_5O$	7,22	7,18
184	Kieselchlorid	$SiCl_2$	5,8792	5,939
185	Kieselfluorid	$SiFl_2$	3,5592	3,600
186	Kohle	C	0,82922	
187	Kohlenchlorid	C_2Cl_2	5,7270	5,82
188	Kohlensuperchlorür	C_2Cl_3	8,1759	8,157
189	Kohlensuperchlorid	C_2Cl_4	5,3124	5,300
190	Kohlenoxyd	CO	0,96742	0,96779
191	Kohlensäure	CO_2	1,52024	1,5201
192	Kohlensäureäther	$C_5H_5O_3$	4,0769	4,09
193	Kohlensulfid	CS_2	2,6258	2,648
194	Kohlenwasserstoff	C_4H_4	1,9348	2,000
195	„ „	C_5H_4	2,3494	2,254
196	„ „	C_6H_4	2,76406	2,802
197	„ „	C_7H_4	3,17867	3,34
198	„ „	C_8H_4	3,5932	3,665
199	„ „	$C_{28}H_{22}$	2,6258	2,637
200	Menthen	$C_{20}H_{18}$	4,7680	4,93
201	Meerrettigöl (283)			
202	Mercaptan	$C_4H_6S_2$	2,2843	2,201
203	Mesit	$C_6H_6O_2$	2,6719	2,883
204	Mesiten	$C_6H_6O_3$	3,0404	2,873
205	Mesityl	C_6H_5	2,83316	
206	Mesitylen	C_6H_4	2,76406	2,914
207	Mesityloxyd	C_6H_5O	3,3859	
208	Mesityloxydhydr. (1)			
209	Methylal	$C_6H_8O_4$	2,6258	2,625
210	Methylen	C_2H_2	0,4837	
211	Methylenchlorid	$C_2H_2Cl_2$	2,9326	3,012
212	Methyl	C_2H_3	1,03652	
213	Methylchlorür	C_2H_3Cl	1,7427	1,731
214	Methylchlorür, einf. gechl.	$C_2H_2Cl_2$	2,9326	3,012
215	„ „ zweif. gechl. (162)	C_2HCl_3	4,1250	4,23
216	„ „ dreif. gechl. (139)	C_2Cl_4	5,3124	5,245
217	Methylfluorür	C_2H_3Fl	1,1627	1,186
218	Methyljodür	C_2H_3J	4,9020	4,88[illegible]

XII. 6. Tafel für die Reduction des in Millimeter getheilten Barometers, das mit einem 100theiligen Thermometer versehen ist, auf 0°.

T° C.	710 M.	720 M.	730. M.	740 M.	750 M.	760 M.	770 M.	780 M.
+ 1	−0,11	−0,11	−0,12	−0,12	−0,12	−0,12	−0,12	−0,13
2	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24	0,24	0,24	0,25
3	0,34	0,35	0,35	0,36	0,36	0,37	0,37	0,38
4	0,46	0,47	0,47	0,48	0,48	0,49	0,49	0,50
5	0,57	0,58	0,59	0,60	0,60	0,61	0,62	0,63
6	0,68	0,69	0,71	0,72	0,72	0,73	0,74	0,75
7	0,80	0,81	0,82	0,84	0,85	0,85	0,87	0,88
8	0,91	0,92	0,94	0,96	0,97	0,98	0,99	1,00
9	0,03	1,04	1,06	1,08	1,09	1,10	1,12	1,13
10	1,14	1,16	1,17	1,20	1,21	1,22	1,24	1,25
11	1,26	1,28	1,29	1,32	1,33	1,34	1,36	1,38
12	1,37	1,39	1,41	1,44	1,45	1,47	1,49	1,50
13	1,48	1,50	1,53	1,56	1,57	1,59	1,61	1,63
14	1,60	1,62	1,64	1,67	1,69	1,71	1,74	1,76
15	1,71	1,74	1,76	1,79	1,81	1,83	1,86	1,88
16	1,82	1,85	1,88	1,90	1,93	1,95	1,98	2,00
17	1,94	1,97	1,99	2,02	2,05	2,07	2,11	2,13
18	2,05	2,08	2,11	2,14	2,17	2,20	2,23	2,25
19	2,17	2,20	2,23	2,26	2,29	2,32	2,35	2,38
20	2,28	2,31	2,34	2,37	2,41	2,44	2,48	2,50
21	2,40	2,43	2,46	2,49	2,53	2,56	2,60	2,63
22	2,51	2,54	2,58	2,61	2,65	2,69	2,72	2,75
23	2,62	2,66	2,70	2,73	2,77	2,81	2,85	2,88
24	2,74	2,77	2,81	2,85	2,89	2,93	2,97	3,00
25	2,85	2,89	2,93	2,97	3,01	3,05	3,09	3,13
26	2,96	3,00	3,05	3,09	3,13	3,17	3,21	3,25
27	3,08	3,11	3,16	3,21	3,25	3,29	3,34	3,38
28	3,19	3,23	3,28	3,33	3,37	3,41	3,46	3,50
29	3,31	3,35	3,40	3,45	3,49	3,53	3,58	3,63
30	3,42	3,46	3,51	3,56	3,61	3,66	3,71	3,76
31	3,54	3,58	3,63	3,68	3,73	3,78	3,83	3,88
32	−3,65	−3,70	−3,75	−3,80	−3,85	−3,90	−3,95	−4,01

Ist die Temperatur unter 0°, so sind dieselben Zahlen additiv.

XII. 7. Tabelle über die

	Name der Dämpfe und Gase.	Zusammensetzung.	Dichtigkeit berechnet	Dichtigkeit beobacht.
1	Aceton	C_3H_3O	2,0039	2,015
2	Acetyl	C_4H_3	1,8657	
3	Acetylbromid	C_4H_3Br	3,6969	3,691
4	Acetylchlorid	C_4H_3Cl	2,1573	2,116
5	Acetylsuperchlorid	$C_4H_3Cl_3$	4,6062	4,530
6	Acetyljodid	C_4H_3J	5,3166	4,780
7	Acetyloxyd	C_4H_3O	2,4185	
8	Acetylsäure	$C_4H_3O_3$	3,5241	
9	" krystallisirt	$C_4H_4O_4$	2,7640	2,74
10	Acroleïn	$C_6H_4O_2$	1,9348	1,897
11	Aether	C_4H_5O	2,5567	2,586
12	Aetherin (141)			
13	Aetherol (308. 309)			
14	Aethyl	C_4H_5	2,0039	
15	Aethylbromid	C_4H_5Br	3,7660	3,754
16	Aethylchlorid	C_4H_5Cl	2,2264	2,219
17	" 1fach gechlort	$C_4H_4Cl_2$	3,4163	3,478
18	" 2 " "	$C_4H_3Cl_3$	4,60622	4,530
19	" 3 " "	$C_4H_2Cl_4$	5,79612	5,799
20	" 4 " "	$C_4H_1Cl_5$	6,9835	6,975
21	Aethylcyanid	C_4H_5Cy	1,9002	
22	Aethyljodid	C_4H_5J	5,3857	5,417
23	Aethyloxyd (11)			
24	Aethylsulfid	C_4H_5S	3,1095	3,100
25	Aldehyd	$C_4H_4O_2$	1,5202	1,532
26	Aldehyden (2)			
27	Alkarsin (179)			
28	Alkohol	$C_4H_6O_2$	1,5893	1,613
29	Ameisenäther	$C_6H_6O_4$	2,5567	2,573
30	Ameisensäure	C_2HO_3	2,5567	
31	" hydrat.	$C_2H_2O_4$	1,5935	1,5
32	Amid	NH_2	0,5528	
33	Amilen	$C_{10}H_{10}$	4,8371	5,061
34	" essigsaures (49)			
35	Ammoniak	NH_3	0,5873	0,5967
36	Ammonium	NH_4	0,6219	
37	Ammon., chlorwasserstoffs.	NH_4Cl	0,9232	0,89
38	" bromwasserstoffs.	NH_4Br	1,6930	
39	" cyanwasserstoffs.	NH_4Cy	0,7601	0,8021
40	" kohlens., neutr.	NH_3CO_2	0,8951	0,8992
41	Amyl	$C_{10}H_{11}$	2,4531	
42	Amyloxyd	$C_{10}H_{11}O$	2,7295	
43	Amyloxydhydrat	$C_{10}H_{12}O_2$	3,0379	3,147
44	Amyljodid	$C_{10}H_{11}J$	6,8369	6,675
45	Amylchlorid	$C_{10}H_{11}Cl$	3,6775	3,77
46	Amylsulfür	$C_{10}H_{11}S$	6,0118	6,3
47	" schwefelwasserstoffs.	$C_{10}H_{12}S_2$	3,5933	3,61
48	Amyloxyd, baldriansaures	$C_{20}H_{20}O_4$	5,9426	6,17
49	" essigsaures	$C_{14}H_{14}O_4$	4,4916	4,458
50	" salpetrigs.	$C_{10}H_{11}NO_4$	4,0424	4,03
51	Anilin	$C_{12}H_7N$		
52	Anisöl	$C_{20}H_{12}O_2$	5,1160	

tigkeit der Dämpfe.

Beobachter.	Siedepunct °C.	Mm.	Gewöhnlicher Zust.	sp. Gew.
	74°	760	0,866	7°
ult			Gas	
ult	— 17°		Gas	
ult	115		1,422	17°
ult				
b. 130°; b. 230°=2,12	120°		1,036	17°,8
ibacher	52°			
ussac	35,°7	760	0,7119	24°,8
rd	11°		0,874	5°
ult	64°		1,174	17°
ult	75°		1,372	16°
ult	102°		1,530	17°
ult	146°		1,644	
	64,°5	756	1,92	16°
ult	73°		0,825	20°
	21,°8		0,790	18°
ussac	78,°4	760	0,79235	17,°9
	53,°4	750	0,912	
bei 115° 2,13 = $\frac{1}{2}$	100°	761	1,2353	
rs	160°			
Arago	0°	5 Atm.	Gas	
:				
ie				
	132°	760	0,8184	15°
rs	120°	760		
rs	100,°5			
	216°			
ch	117°		0,835	21°
rs	125			
l	96°			
	228°		1,028	
rs	222°			

Name der Dämpfe und Gase.	Zusammen-setzung.		Dichtigkeit berechn.	Dichtigkeit beobacht.
53 Anthracen (245)				
54 Antimon	Sb		17,7838	
55 Antimonchlorür	$SbCl_3$	¼	8,1193	7,8
56 Antimonwasserstoff	SbH_3	¼	4,5496	
57 Arsenik	As		10,3652	10,65
58 Arsenchlorür	$AsCl_3$	¼	6,2646	6,3006
59 Arsenige Säure	AsO_3		13,6820	13,85
60 Arsenjodür	AsJ_3	¼	15,7427	16,1
61 Arsenikwasserstoff	AsH_3	¼	2,6949	2,695
62 Atmosphärische Luft			1,0000	1,000
63 Benzin	$C_{12}H_6$		2,6949	2,77
64 Benzoëäther	$C_{18}H_{10}O_4$		5,1826	5,409
65 Benzoësäure	$C_{14}H_5O_3$	½	7,8084	
66 Benzoësäure-Hydrat	$C_{14}H_6O_4$	¼	4,2152	4,27
67 Benzoën	$C_{14}H_8$	¼	3,1786	3,260
68 Benzonitril	$C_{14}H_5N$	¼	3,5586	3,70
69 Bergamottöl	$C_{20}H_{16}$	¼	4,6988	4,69
70 Bernsteinäther	$C_8H_7O_4$	½	6,0118	6,22
71 Bernsteinsäure, wasserfr.	$C_4H_2O_3$	½	3,4500	
72 Bicarburet	C_6H_3	½	2,6949	2,752
73 Birkenöl	$C_{20}H_{16}$	¼	4,6988	5,318
74 Bor	B		1,59934	
75 Borchlorid	BCl_3	¼	4,0731	3,942
76 Borfluorid	BFl_3	¼	2,3331	2,3124
77 Borneen	$C_{20}H_{16}$	¼	4,6988	4,60
78 Borsäureäther	$BO_3,3C_4H_5O$	¼	5,0680	5,14
79 Brenzschleimäther	$C_{14}H_8O_6$	¼	4,8371	4,859
80 Brenzschleimsäure, wasserfr.	$C_{10}H_3O_5$	½	7,1174	
81 Brom	Br		5,52815	5,54
82 Bromätherin (142)				
83 Bromaldehyden (3)				
84 Bromoform (157)				
85 Bromwasserstoff	BrH	¼	2,7986	
86 Bromäthyl (15)				
87 Bromphosphorwasserstoff	BrH,PH_3	¼	2,0269	1,906
88 Buttersäure	$C_8H_8O_4$	¼	3,0404	3,23
89 Butteräther	$C_{12}H_{12}O_4$	¼	4,007	4,04
90 Butyron	C_7H_7O	¼	3,9387	4,00
91 Camphen	$C_{10}H_7$	¼	4,6298	4,78
92 Campher	$C_{10}H_8O$	¼	5,2517	5,432
93 Campheröl				
94 Campholen	$C_{18}H_{16}$	¼	4,2842	4,353
95 Campholsäure	$C_{20}H_{18}O_4$	¼	5,8736	6,068
96 Caoutchin	$C_{10}H_8$	¼	4,6988	4,461
97 Carven	$C_{10}H_8$	¼	4,6988	5,175
98 Cedernöl	$C_{32}H_{28}O_2$	¼	8,1539	8,40
99 Cedren	$C_{32}H_{26}$	¼	7,5320	7,90
100 Ceten	$C_{32}H_{32}$	¼	7,7393	8,007
101 Cetyl	$C_{32}H_{33}$	½	15,5428	
102 Chlor	Cl		2,4489	2,47
103 Chloräthеral	C_4H_4ClO	¼	4,9364	4,93
104 Chloral	C_4HCl_3O	¼	4,8135	5,05
105 Chloralhydrat	C_4HCl_3O	½	2,7427	2,76
106 Chloraldehyden (4)				
107 Chlorbenzid	$C_{12}H_3Cl_3$	¼	6,2646	6,37
108 Chlorarsin (175)				

XII. 2. Tafel für die Ausdehnung des Glases.

$$\delta = \frac{1}{37000}$$

t′—t C.	Log. (1+δ[t′—t])	Unterschied.	t′—t C.	Log. (1+δ[t′—t])	Unterschied.
50°	0,00058		180°	0,00211	12
60°	0,00070	12	190°	0,00222	11
70°	0,00082	12	200°	0,00234	12
80°	0,00093	11	210°	0,00246	12
90°	0,00105	12	220°	0,00257	11
100°	0,00117	12	230°	0,00269	12
110°	0,00129	12	240°	0,00281	12
120°	0,00140	11	250°	0,00293	12
130°	0,00152	12	260°	0,00304	11
140°	0,00164	12	270°	0,00316	12
150°	0,00176	12	280°	0,00328	12
160°	0,00187	11	290°	0,00339	11
170°	0,00199	12	300°	0,00351	12

XII. 3. Gewicht eines Cubikcentimeters Luft in Grammen; zwischen 0° und 30° C.

bei 0° und 760^{Mm} = 0,0012995 = S.

t° C.	Log. S. Bar.=760^{Mm}	Dff.	Numerus.	Dff.	t° C.	Log. S. Bar.=760^{Mm}	Dff.	Numerus.	Dff.
0°	0,11377 — 3		0,0012995		16°	0,08906 — 3	150	0,0012276	43
1°	0,11219 — 3	158	0,0012948	47	17°	0,08756 — 3	150	0,0012234	42
2°	0,11061 — 3	158	0,0012901	47	18°	0,08607 — 3	149	0,0012192	42
3°	0,10903 — 3	158	0,0012854	47	19°	0,08458 — 3	149	0,0012150	42
4°	0,10746 — 3	157	0,0012808	46	20°	0,08309 — 3	149	0,0012109	41
5°	0,10590 — 3	156	0,0012761	47	21°	0,08162 — 3	147	0,0012068	41
6°	0,10434 — 3	156	0,0012716	45	22°	0,08014 — 3	148	0,0012027	41
7°	0,10278 — 3	156	0,0012670	46	23°	0,07867 — 3	147	0,0011986	41
8°	0,10124 — 3	156	0,0012625	45	24°	0,07721 — 3	146	0,0011946	40
9°	0,09970 — 3	154	0,0012581	44	25°	0,07575 — 3	146	0,0011906	40
10°	0,09816 — 3	154	0,0012537	44	26°	0,07430 — 3	145	0,0011866	40
11°	0,09663 — 3	153	0,0012492	45	27°	0,07285 — 3	145	0,0011826	40
12°	0,09511 — 3	152	0,0012448	44	28°	0,07140 — 3	145	0,0011787	39
13°	0,09359 — 3	152	0,0012405	43	29°	0,06996 — 3	144	0,0011748	39
14°	0,09207 — 3	152	0,0012362	43	30°	0,06853 — 3	144	0,0011709	39
15°	0,09056 — 3	151	0,0012319	43					

Nr.	Name der Dämpfe und Gase.	Zusammensetzung.	Dichtigkeit berechnet.	[illegible]
109	Chloressigsäure	[illegible]	[illegible]	
110	Chloressigäther	[illegible]	[illegible]	5
111	Chlorkohlensäure	[illegible]	[illegible]	
112	Chlorkohlensäureäther	[illegible]	[illegible]	3
113	Chlorkohlenstoff (157)			
114	Chloroform (162)			
115	Chloroxyd	[illegible]	[illegible]	[illegible]
116	Chlorschwefelsäure	[illegible]	[illegible]	[illegible]
117	Chlorwasserstoffsäure	Cl H	1,254…	[illegible]
118	Chlorwasserstoffäther (16…)			
119	Chrom	Cr	[illegible]	
120	Chromoxychlorid	[illegible]	[illegible]	[illegible]
121	Cinnamen	[illegible]	[illegible]	[illegible]
122	Citren	[illegible]	4,69…	[illegible]
123	Citrilen	[illegible]	4,69…	[illegible]
124	Citronöl	[illegible]	4,69…	[illegible]
125	Colophen	[illegible]	[illegible]	[illegible]
126	Cumen	[illegible]	[illegible]	[illegible]
127	Cumol	[illegible]	[illegible]	[illegible]
128	Cumol-Aether	[illegible]	[illegible]	[illegible]
129	Cyan	[illegible]	[illegible]	1
130	Cyanbromid	[illegible]	[illegible]	
131	Cyanchlorid	[illegible]	[illegible]	
132	" festes	[illegible]	[illegible]	6
133	Cyanwasserstoff	[illegible]	0,9525	[illegible]
134	Cyanwasserstoffäther (2…)			
135	Cymen	[illegible]	[illegible]	4
136	Dracyl	[illegible]	[illegible]	3
137	Diteryl (2…)			
138	Dumasin	[illegible]	[illegible]	[illegible]
139	Elaen	[illegible]	[illegible]	
140	Elaldehyd	[illegible]	[illegible]	
141	Elayl	[illegible]	0,9…4…	
142	Elaylbromür	[illegible]	[illegible]	
143	Elaylchlorür	[illegible]	[illegible]	
144	Elaylchlorür 1.	[illegible]	[illegible]	
145	Elayljodür	[illegible]	[illegible]	
146	Elemiöl	[illegible]	[illegible]	
147	Estragonöl (…)	[illegible]		
		[illegible]	[illegible]	
148	Essigäther	[illegible]	[illegible]	
149	Essiggeist			
150	Essigsäure			
151	Fluor	F	[illegible]	
152	Fluorwasserstoff	Fl H	[illegible]	
153	Formal	[illegible]	[illegible]	
154	Formomethylal (158)			
155	Formosal	[illegible]	[illegible]	
156	Formyl	[illegible]	[illegible]	
157	Formylsuperbromid	[illegible]	[illegible]	
158	Formylchlorür	[illegible]	[illegible]	
159	Formylchlorid	[illegible]	…,796…	
160	"	[illegible]	…,796…	
161	Formylsäure (30…)			
162	Formylsuperchlorid	[illegible]	[illegible]	
163	Formylsuperjodid	[illegible]	…,600…	

M.
[illegible],13
[illegible],25
[illegible],38
[illegible],50
0,63
0,75
0,88
1,00
1,13
1,25
1,38
1,50
1,63
1,76
1,88
2,00
2,13
2,25
2,38
2,50
2,63
2,75
2,88
3,00
3,13
3,25
3,38
3,50
3,63
3,76
3,88
4,01

dditiv.

Name der Dämpfe und Gase.	Zusammen-setzung.		Dichtigkeit berechn.	Dichtigkeit beobacht.
164 Fuselöl (43)				
165 Holländ. Flüssigk. (143)				
166 Holzäther (219)				
167 Holzgeist (220)				
168 Jod	J		8,76764	8,716
169 Jodätherin (145)				
170 Jodaldehyden (6)				
171 Jodoform (163)				
172 Jodwasserstoff	JH	[illegible]	4,3883	4,346
173 Jodwasserstoffäther (22)				
174 Kakodyl	C_4H_6As	[illegible]	7,2556	7,101
175 Kakodylchlorür	C_4H_6AsCl	[illegible]	4,8522	4,56
176 „ bas.	$3(C_4H_6AsCl)$ (C_4H_6AsO)	[illegible]	5,5662	5,46
177 Kakodylcyanür	C_4H_6AsCy	[illegible]	4,5261	4,63
178 Kakodyloxyd	C_4H_6AsO	[illegible]	7,8084	7,555
179 Kakodylsulfür	C_4H_6AsS	[illegible]	8,3612	7,72
180 Kakodylsulfid	$C_4H_6AsS_2$			
181 Kakodyljodür	C_4H_6AsJ	[illegible]	8,0116	
182 Kiesel	Si		1,9629	
183 Kieselsäureäther	$SiO_3,2C_4H_5O$	[illegible]	7,22	7,18
184 Kieselchlorid	$SiCl_2$		5,8792	5,939
185 Kieselfluorid	$SiFl_2$		3,5592	3,600
186 Kohle	C		0,82922	
187 Kohlenchlorid	C_2Cl_2	[illegible]	5,7270	5,82
188 Kohlensuperchlorür	C_2Cl_3	[illegible]	8,1759	8,157
189 Kohlensuperchlorid	C_2Cl_4	[illegible]	5,3124	5,300
190 Kohlenoxyd	CO	[illegible]	0,96742	0,96779
191 Kohlensäure	CO_2	[illegible]	1,52024	1,5201
192 Kohlensäureäther	$C_5H_5O_3$	[illegible]	4,0769	4,09
193 Kohlensulfid	CS_2	[illegible]	2,6258	2,648
194 Kohlenwasserstoff	C_4H_4	[illegible]	1,9348	2,000
195 „ „	C_5H_4	[illegible]	2,3494	2,254
196 „ „	C_6H_4	[illegible]	2,76406	2,802
197 „ „	C_7H_4	[illegible]	3,17867	3,34
198 „ „	C_8H_4	[illegible]	3,5932	3,665
199 „ „	$C_{28}H_{22}$	1/10	2,6258	2,637
200 Menthen	$C_{20}H_{18}$	[illegible]	4,7680	4,93
201 Meerrettigöl (283)				
202 Mercaptan	$C_4H_6S_2$	[illegible]	2,2843	2,201
203 Mesit	$C_6H_6O_2$	[illegible]	2,6719	2,883
204 Mesiten	$C_6H_6O_3$	[illegible]	3,0404	2,873
205 Mesityl	C_6H_5	[illegible]	2,83316	
206 Mesitylen	C_6H_4	[illegible]	2,76406	2,914
207 Mesityloxyd	C_6H_5O	[illegible]	3,3859	
208 Mesityloxydhydr. (1)				
209 Methylal	$C_6H_8O_4$	[illegible]	2,6258	2,625
210 Methylen	C_2H_2	[illegible]	0,4837	
211 Methylenchlorid	$C_2H_2Cl_2$	[illegible]	2,9326	3,012
212 Methyl	C_2H_3	[illegible]	1,03652	
213 Methylchlorür	C_2H_3Cl	[illegible]	1,7427	1,731
214 Methylchlorür, einf. gechl.	$C_2H_2Cl_2$	[illegible]	2,9326	3,012
215 „ „ zweif. gechl. (162)	C_2HCl_3	[illegible]	4,1250	4,23
216 „ „ dreif. gechl. (139)	C_2Cl_4	[illegible]	5,3124	5,245
217 Methylfluorür	C_2H_3Fl	[illegible]	1,1627	1,186
218 Methyljodür	C_2H_3J	[illegible]	4,9020	4,883

XII. 6. Tafel für die Reduction des in Millimeter getheilten Barometers, das mit einem 100theiligen Thermometer versehen ist, auf 0°.

T° C.	710 M.	720 M.	730. M.	740 M.	750 M.	760 M.	770 M.	780 M.
+ 1	−0,11	−0,11	−0,12	−0,12	−0,12	−0,12	−0,12	−0,13
2	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24	0,24	0,24	0,25
3	0,34	0,35	0,35	0,36	0,36	0,37	0,37	0,38
4	0,46	0,47	0,47	0,48	0,48	0,49	0,49	0,50
5	0,57	0,58	0,59	0,60	0,60	0,61	0,62	0,63
6	0,68	0,69	0,71	0,72	0,72	0,73	0,74	0,75
7	0,80	0,81	0,82	0,84	0,85	0,85	0,87	0,88
8	0,91	0,92	0,94	0,96	0,97	0,98	0,99	1,00
9	0,03	1,04	1,06	1,08	1,09	1,10	1,12	1,13
10	1,14	1,16	1,17	1,20	1,21	1,22	1,24	1,25
11	1,26	1,28	1,29	1,32	1,33	1,34	1,36	1,38
12	1,37	1,39	1,41	1,44	1,45	1,47	1,49	1,50
13	1,48	1,50	1,53	1,56	1,57	1,59	1,61	1,63
14	1,60	1,62	1,64	1,67	1,69	1,71	1,74	1,76
15	1,71	1,74	1,76	1,79	1,81	1,83	1,86	1,88
16	1,82	1,85	1,88	1,90	1,93	1,95	1,98	2,00
17	1,94	1,97	1,99	2,02	2,05	2,07	2,11	2,13
18	2,05	2,08	2,11	2,14	2,17	2,20	2,23	2,25
19	2,17	2,20	2,23	2,26	2,29	2,32	2,35	2,38
20	2,28	2,31	2,34	2,37	2,41	2,44	2,48	2,50
21	2,40	2,43	2,46	2,49	2,53	2,56	2,60	2,63
22	2,51	2,54	2,58	2,61	2,65	2,69	2,72	2,75
23	2,62	2,66	2,70	2,73	2,77	2,81	2,85	2,88
24	2,74	2,77	2,81	2,85	2,89	2,93	2,97	3,00
25	2,85	2,89	2,93	2,97	3,01	3,05	3,09	3,13
26	2,96	3,00	3,05	3,09	3,13	3,17	3,21	3,25
27	3,08	3,11	3,16	3,21	3,25	3,29	3,34	3,38
28	3,19	3,23	3,28	3,33	3,37	3,41	3,46	3,50
29	3,31	3,35	3,40	3,45	3,49	3,53	3,58	3,63
30	3,42	3,46	3,51	3,56	3,61	3,66	3,71	3,76
31	3,54	3,58	3,63	3,68	3,73	3,78	3,83	3,88
32	−3,65	−3,70	−3,75	−3,80	−3,85	−3,90	−3,95	−4,01

Ist die Temperatur unter 0°, so sind dieselben Zahlen additiv.

XII. 7. Tabelle über die

	Name der Dämpfe und Gase.	Zusammen-setzung.		Dichtigkeit berechnet	Dichtigkeit beobacht.
1	Aceton	C_3H_3O	½	2,0039	2,015
2	Acetyl	C_4H_3	½	1,8657	
3	Acetylbromid	C_4H_3Br	¼	3,6969	3,691
4	Acetylchlorid	C_4H_3Cl	¼	2,1573	2,116
5	Acetylsuperchlorid	$C_4H_3Cl_3$	¼	4,6062	4,530
6	Acetyljodid	C_4H_3J	¼	5,3166	4,780
7	Acetyloxyd	C_4H_3O	½	2,4185	
8	Acetylsäure	$C_4H_3O_3$	½	3,5241	
9	„ krystallisirt	$C_4H_4O_4$	¼	2,7640	2,74
10	Acrolein	$C_6H_4O_2$	¼	1,9348	1,897
11	Aether	C_4H_5O	½	2,5567	2,586
12	Aetherin (141)				
13	Aetherol (308. 309)				
14	Aethyl	C_4H_5	½	2,0039	
15	Aethylbromid	C_4H_5Br	¼	3,7660	3,754
16	Aethylchlorid	C_4H_5Cl	¼	2,2264	2,219
17	„ 1fach gechlort	$C_4H_4Cl_2$	¼	3,4163	3,478
18	„ 2 „ „	$C_4H_3Cl_3$	¼	4,60622	4,530
19	„ 3 „ „	$C_4H_2Cl_4$	¼	5,79612	5,799
20	„ 4 „ „	$C_4H_1Cl_5$	¼	6,9835	6,975
21	Aethylcyanid	C_4H_5Cy	¼	1,9002	
22	Aethyljodid	C_4H_5J	¼	5,3857	5,417
23	Aethyloxyd (11)				
24	Aethylsulfid	C_4H_5S	½	3,1095	3,100
25	Aldehyd	$C_4H_4O_2$	¼	1,5202	1,532
26	Aldehyden (2)				
27	Alkarsin (179)				
28	Alkohol	$C_4H_6O_2$	¼	1,5893	1,613
29	Ameisenäther	$C_6H_6O_4$	¼	2,5567	2,573
30	Ameisensäure	C_2HO_3	¼	2,5567	
31	„ hydrat.	$C_4H_2O_4$	¼	1,5935	1,5
32	Amid	NH_2	¼	0,5528	
33	Amilen	$C_{10}H_{10}$	½	4,8371	5,061
34	„ essigsaures (49)				
35	Ammoniak	NH_3	¼	0,5873	0,5967
36	Ammonium	NH_4	¼	0,6219	
37	Ammon., chlorwasserstoffs.	NH_4Cl	⅛	0,9232	0,89
38	„ bromwasserstoffs.	NH_4Br	⅛	1,6930	
39	„ cyanwasserstoffs.	NH_4Cy	⅙	0,7601	0,8021
40	„ kohlens., neutr.	NH_3CO_2	⅙	0,8951	0,8992
41	Amyl	$C_{10}H_{11}$	¼	2,4531	
42	Amyloxyd	$C_{10}H_{11}O$	½	2,7295	
43	Amyloxydhydrat	$C_{10}H_{12}O_2$	¼	3,0379	3,147
44	Amyljodid	$C_{10}H_{11}J$	¼	6,8369	6,675
45	Amylchlorid	$C_{10}H_{11}Cl$	¼	3,6775	3,77
46	Amylsulfür	$C_{10}H_{11}S$	½	6,0118	6,3
47	„ schwefelwasserstoffs.	$C_{10}H_{12}S_2$	¼	3,5933	3,61
48	Amyloxyd, baldriansaures	$C_{20}H_{20}O_4$	¼	5,9426	6,17
49	„ essigsaures	$C_{14}H_{14}O_4$	¼	4,4916	4,458
50	„ salpetrigs.	$C_{10}H_{11}NO_4$	¼	4,0424	4,03
51	Anilin	$C_{12}H_7N$			
52	Anisöl	$C_{20}H_{12}O_2$	¼	5,1160	

htigkeit der Dämpfe.

Beobachter.	Siedepunct °C.	Mm.	Gewöhnlicher Zust. sp. Gew.	
	74°	760	0,866	7°
ault			Gas	
ault	— 17°		Gas	
ault	115		1,422	17°
ault				
s b. 130°; b. 230°=2,12	120°		1,036	17°,8
nbacher	52°			
Lussac	35,°7	760	0,7119	24°,8
ard	11°		0,874	5°
ault	64°		1,174	17°
ault	75°		1,372	16°
ault	102°		1,530	17°
ault	146°		1,644	
	64,°5	756	1,92	16°
ault	73°		0,825	20°
g	21,°8		0,790	18°
ussac	78,°4	760	0,79235	17,°9
g	53,°4	750	0,912	
u bei 115° 2,13 = $\frac{1}{8}$	100°	761	1,2353	
urs	160°			
Arago	0°	5 Atm.	Gas	
u				
u				
se				
s	132°	760	0,8184	15°
urs	120°	760		
urs	100,°5			
d	216°			
sch	117°		0,835	21°
d				
urs	125			
d	96°			
	228°		1,028	
urs	222°			

Name der Dämpfe und Gase.	Zusammensetzung.		Dichtigkeit berechn.	Dichtigkeit beobacht.
53 Anthracen (245)				
54 Antimon	Sb		17,7838	
55 Antimonchlorür	$SbCl_3$	$\frac{1}{4}$	8,1193	7,8
56 Antimonwasserstoff	SbH_3	$\frac{1}{4}$	4,5496	
57 Arsenik	As		10,3652	10,65
58 Arsenchlorür	$AsCl_3$	$\frac{1}{4}$	6,2646	6,3006
59 Arsenige Säure	AsO_3		13,6820	13,85
60 Arsenjodür	AsJ_3	$\frac{1}{4}$	15,7427	16,1
61 Arsenikwasserstoff	AsH_3	$\frac{1}{4}$	2,6949	2,695
62 Atmosphärische Luft			1,0000	1,000
63 Benzin	$C_{12}H_6$		2,6949	2,77
64 Benzoëäther	$C_{18}H_{10}O_4$		5,1826	5,409
65 Benzoësäure	$C_{14}H_5O_3$	$\frac{1}{2}$	7,8084	
66 Benzoësäure-Hydrat	$C_{14}H_6O_4$	$\frac{1}{4}$	4,2152	4,27
67 Benzoën	$C_{14}H_8$	$\frac{1}{4}$	3,1786	3,260
68 Benzonitril	$C_{14}H_5N$	$\frac{1}{4}$	3,5586	3,70
69 Bergamottöl	$C_{20}H_{16}$	$\frac{1}{4}$	4,6988	4,69
70 Bernsteinäther	$C_8H_7O_4$	$\frac{1}{2}$	6,0118	6,22
71 Bernsteinsäure, wasserfr.	$C_4H_2O_3$	$\frac{1}{4}$	3,4500	
72 Bicarburet	C_6H_3	$\frac{1}{2}$	2,6949	2,752
73 Birkenöl	$C_{20}H_{16}$	$\frac{1}{4}$	4,6988	5,318
74 Bor	B		1,59934	
75 Borchlorid	BCl_3	$\frac{1}{4}$	4,0731	3,942
76 Borfluorid	BFl_3	$\frac{1}{4}$	2,3331	2,3124
77 Borneen	$C_{20}H_{16}$	$\frac{1}{4}$	4,6988	4,60
78 Borsäureäther	$BO_3,3C_4H_5O$	$\frac{1}{4}$	5,0680	5,14
79 Brenzschleimäther	$C_{14}H_8O_6$	$\frac{1}{4}$	4,8371	4,859
80 Brenzschleimsäure, wasserfr.	$C_{10}H_3O_5$	$\frac{1}{2}$	7,1174	
81 Brom	Br		5,52815	5,54
82 Bromätherin (142)				
83 Bromaldehyden (3)				
84 Bromoform (157)				
85 Bromwasserstoff	BrH	$\frac{1}{4}$	2,7986	
86 Bromäthyl (15)				
87 Bromphosphorwasserstoff	BrH,PH_3	$\frac{1}{2}$	2,0209	1,906
88 Buttersäure	$C_8H_8O_4$	$\frac{1}{4}$	3,0404	3,23
89 Butteräther	$C_{12}H_{12}O_4$	$\frac{1}{4}$	4,007	4,04
90 Butyron	C_7H_7O	$\frac{1}{2}$	3,9387	4,00
91 Camphen	$C_{10}H_7$	$\frac{1}{2}$	4,6298	4,78
92 Campher	$C_{10}H_8O$	$\frac{1}{4}$	5,2517	5,432
93 Campheröl				
94 Campholen	$C_{18}H_{16}$	$\frac{1}{4}$	4,2842	4,353
95 Campholsäure	$C_{20}H_{18}O_4$	$\frac{1}{4}$	5,8736	6,058
96 Caoutchin	$C_{10}H_8$	$\frac{1}{2}$	4,6988	4,461
97 Carven	$C_{10}H_8$	$\frac{1}{2}$	4,6988	5,175
98 Cedernöl	$C_{32}H_{26}O_2$	$\frac{1}{4}$	8,1539	8,40
99 Cedren	$C_{32}H_{26}$	$\frac{1}{4}$	7,5320	7,90
100 Ceten	$C_{32}H_{32}$	$\frac{1}{4}$	7,7393	8,007
101 Cetyl	$C_{32}H_{33}$	$\frac{1}{2}$	15,5428	
102 Chlor	Cl		2,4489	2,47
103 Chlorätheral	C_4H_4ClO	$\frac{1}{2}$	4,9364	4,93
104 Chloral	C_4HCl_3O	$\frac{1}{4}$	4,8135	5,05
105 Chloralhydrat	C_4HCl_3O	$\frac{1}{2}$	2,7427	2,76
106 Chloraldehyden (4)				
107 Chlorbenzid	$C_{12}H_3Cl_3$	$\frac{1}{4}$	6,2646	6,37
108 Chlorarsin (175)				

XII. 2. Tafel für die Ausdehnung des Glases.

$$\delta = \frac{1}{37000}$$

t′ — t C.	Log. (1 + δ[t′ — t])	Unterschied.	t′ — t C.	Log. (1 + δ[t′ — t])	Unterschied.
50°	0,00058		180°	0,00211	12
60°	0,00070	12	190°	0,00222	11
70°	0,00082	12	200°	0,00234	12
80°	0,00093	11	210°	0,00246	12
90°	0,00105	12	220°	0,00257	11
100°	0,00117	12	230°	0,00269	12
110°	0,00129	12	240°	0,00281	12
120°	0,00140	11	250°	0,00293	12
130°	0,00152	12	260°	0,00304	11
140°	0,00164	12	270°	0,00316	12
150°	0,00176	12	280°	0,00328	12
160°	0,00187	11	290°	0,00339	11
170°	0,00199	12	300°	0,00351	12

XII. 3. Gewicht eines Cubikcentimeters Luft in Grammen; zwischen 0° und 30° C.

bei 0° und 760^{Mm} = 0,0012995 = S.

t° C.	Log. S. Bar. = 760^{Mm}	Dff.	Numerus.	Dff.	t° C.	Log. S. Bar. = 760^{Mm}	Dff.	Numerus.	Dff.
0°	0,11377 — 3		0,0012995		16°	0,08906 — 3	150	0,0012276	43
1°	0,11219 — 3	158	0,0012948	47	17°	0,08756 — 3	150	0,0012234	42
2°	0,11061 — 3	158	0,0012901	47	18°	0,08607 — 3	149	0,0012192	42
3°	0,10903 — 3	158	0,0012854	47	19°	0,08458 — 3	149	0,0012150	42
4°	0,10746 — 3	157	0,0012808	46	20°	0,08309 — 3	149	0,0012109	41
5°	0,10590 — 3	156	0,0012761	47	21°	0,08162 — 3	147	0,0012068	41
6°	0,10434 — 3	156	0,0012716	45	22°	0,08014 — 3	148	0,0012027	41
7°	0,10278 — 3	156	0,0012670	46	23°	0,07867 — 3	147	0,0011986	41
8°	0,10124 — 3	156	0,0012625	45	24°	0,07721 — 3	146	0,0011946	40
9°	0,09970 — 3	154	0,0012581	44	25°	0,07575 — 3	146	0,0011906	40
10°	0,09816 — 3	154	0,0012537	44	26°	0,07430 — 3	145	0,0011866	40
11°	0,09663 — 3	153	0,0012492	45	27°	0,07285 — 3	145	0,0011826	40
12°	0,09511 — 3	152	0,0012448	44	28°	0,07140 — 3	145	0,0011787	39
13°	0,09359 — 3	152	0,0012405	43	29°	0,06996 — 3	144	0,0011748	39
14°	0,09207 — 3	152	0,0012362	43	30°	0,06853 — 3	144	0,0011709	39
15°	0,09056 — 3	151	0,0012319	43					

XII. 4. Berichtigung des Luftvolumens wegen d
additiv, un

B. in Mill.	Log. ς.	B. in Mill.	Log. ς.	B. in Mill.	Log
700	— 0,03572	714,5	— 0,02681	729,5	— 0,01
700,5	0,03541	715	0,02651	730	0,01
701	0,03510	715,5	0,02621	730,5	0,01
701,5	0,03479	716	0,02590	731	0,01
702	0,03448	716,5	0,02560	731,5	0,01
702,5	0,03417	717	0,02530	732	0,01
703	0,03386	717,5	0,02499	732,5	0,01
703,5	0,03355	718	0,02469	733	0,01
704	0,03324	718,5	0,02439	733,5	0,01
704,5	0,03293	719	0,02409	734	0,01
705	0,03263	719,5	0,02378	734,5	0,01
705,5	0,03232	720	0,02348	735	0,01
706	0,03201	720,5	0,02318	735,5	0,01
706,5	0,03170	721	0,02288	736	0,01
707	0,03140	721,5	0,02258	736,5	0,01
707,5	0,03109	722	0,02228	737	0,01
708	0,03078	722,5	0,02198	737,5	0,01
708,5	0,03048	723	0,02168	738	0,01
709	0,03017	723,5	0,02138	738,5	0,01
709,5	0,02986	724	0,02108	739	0,01
710	0,02956	724,5	0,02078	739,5	0,01
710,5	0,02925	725	0,02048	740	0,01
711	0,02895	725,5	0,02018	740,5	0,01
711,5	0,02864	726	0,01988	741	0,01
712	0,02833	726,5	0,01958	741,5	0,01
712,5	0,02803	727	0,01928	742	0,01
713	0,02773	727,5	0,01898	742,5	0,01
713,5	0,02742	728	0,01868	743	0,00
714	0,02712	728,5	0,01839	743,5	0,00
		729	0,01809	744	0,00

…ometerstandes: $\log.\frac{B}{760} = \text{Log.}\,\varsigma$. Ueber 760ᴹᵐ … 0ᴹᵐ subtractiv.

…Mill.	Log. ς.	B. in Mill.	Log. ς.	B. in Mill.	Log. ς.
5	— 0,00895	759,5	— 0,00029	774,5	+ 0,00721
	0,00866	760	0,00000	775	0,00849
5	0,00837	760,5	+ 0,00028	775,5	0,00877
	0,00808	761	0,00057	776	0,00905
,5	0,00779	761,5	0,00085	776,5	0,00933
	0,00749	762	0,00114	777	0,00961
,5	0,00720	762,5	0,00142	777,5	0,00989
	0,00691	763	0,00171	778	0,01016
,5	0,00662	763,5	0,00190	778,5	0,01044
	0,00633	764	0,00228	779	0,01072
,5	0,00604	764,5	0,00256	779,5	0,01100
	0,00575	765	0,00285	780	0,01128
,5	0,00546	765,5	0,00313	780,5	0,01156
	0,00518	766	0,00341	781	0,01184
,5	0,00489	766,5	0,00370	781,5	0,01211
	0,00460	767	0,00398	782	0,01239
,5	0,00431	767,5	0,00426	782,5	0,01267
	0,00402	768	0,00455	783	0,01295
,5	0,00373	768,5	0,00483	783,5	0,01322
	0,00344	769	0,00511	784	0,01350
,5	0,00316	769,5	0,00539	784,5	0,01378
	0,00287	770	0,00568	785	0,01405
,5	0,00258	770,5	0,00596	785,5	0,01433
	0,00229	771	0,00624	786	0,01461
,5	0,00201	771,5	0,00652	786,5	0,01488
	0,00172	772	0,00680	787	0,01516
,5	0,00143	772,5	0,00708	787,5	0,01544
	0,00115	773	0,00736	788	0,01571
,5	0,00086	773,5	0,00765	788,5	0,01699
	0,00057	774	0,00793	789	0,01626

XII. 5. Vergleichung der Grade des Quecksilber-Thermometers mit denen des Luft-Thermometers.

Nach Dulong und Petit.

Grade des Quecks.-Thermom.	Grade des Luft-Thermom.	Grade des Quecks.-Thermom.	Grade des Luft-Thermom.
105	104,8	220	216,2
110	109,6	230	225,9
120	119,5	240	235,4
130	129,2	250	245,0
140	139,0	260	254,6
150	148,7	270	264,0
160	158,4	280	273,5
170	168,0	290	283,2
180	177,7	300	292,7
190	187,4	320	311,6
200	197,0	340	330,5
210	206,7	350	340,0

Nach Magnus.

Grade des Quecksilber-Thermometers.	Grade des Luft-Thermometers.
100	100,00
150	148,74
200	197,49
250	245,39
300	294,51
330	320,92

Nach Regnault.

Luft-Thermometer.	Quecksilber-Thermometer.
0	0
50	50,2
100	100,0
150	150,0
200	200,0
250	250,3
300	301,2
325	326,9
350	353,3

XII. 6. Tafel für die Reduction des in Millimeter getheilten Barometers, das mit einem 100theiligen Thermometer versehen ist, auf 0°.

T° C.	710 M.	720 M.	730. M.	740 M.	750 M.	760 M.	770 M.	780 M.
+ 1	−0,11	−0,11	−0,12	−0,12	−0,12	−0,12	−0,12	−0,13
2	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24	0,24	0,24	0,25
3	0,34	0,35	0,35	0,36	0,36	0,37	0,37	0,38
4	0,46	0,47	0,47	0,48	0,48	0,49	0,49	0,50
5	0,57	0,58	0,59	0,60	0,60	0,61	0,62	0,63
6	0,68	0,69	0,71	0,72	0,72	0,73	0,74	0,75
7	0,80	0,81	0,82	0,84	0,85	0,85	0,87	0,88
8	0,91	0,92	0,94	0,96	0,97	0,98	0,99	1,00
9	0,03	1,04	1,06	1,08	1,09	1,10	1,12	1,13
10	1,14	1,16	1,17	1,20	1,21	1,22	1,24	1,25
11	1,26	1,28	1,29	1,32	1,33	1,34	1,36	1,38
12	1,37	1,39	1,41	1,44	1,45	1,47	1,49	1,50
13	1,48	1,50	1,53	1,56	1,57	1,59	1,61	1,63
14	1,60	1,62	1,64	1,67	1,69	1,71	1,74	1,76
15	1,71	1,74	1,76	1,79	1,81	1,83	1,86	1,88
16	1,82	1,85	1,88	1,90	1,93	1,95	1,98	2,00
17	1,94	1,97	1,99	2,02	2,05	2,07	2,11	2,13
18	2,05	2,08	2,11	2,14	2,17	2,20	2,23	2,25
19	2,17	2,20	2,23	2,26	2,29	2,32	2,35	2,38
20	2,28	2,31	2,34	2,37	2,41	2,44	2,48	2,50
21	2,40	2,43	2,46	2,49	2,53	2,56	2,60	2,63
22	2,51	2,54	2,58	2,61	2,65	2,69	2,72	2,75
23	2,62	2,66	2,70	2,73	2,77	2,81	2,85	2,88
24	2,74	2,77	2,81	2,85	2,89	2,93	2,97	3,00
25	2,85	2,89	2,93	2,97	3,01	3,05	3,09	3,13
26	2,96	3,00	3,05	3,09	3,13	3,17	3,21	3,25
27	3,08	3,11	3,16	3,21	3,25	3,29	3,34	3,38
28	3,19	3,23	3,28	3,33	3,37	3,41	3,46	3,50
29	3,31	3,35	3,40	3,45	3,49	3,53	3,58	3,63
30	3,42	3,46	3,51	3,56	3,61	3,66	3,71	3,76
31	3,54	3,58	3,63	3,68	3,73	3,78	3,83	3,88
32	−3,65	−3,70	−3,75	−3,80	−3,85	−3,90	−3,95	−4,01

Ist die Temperatur unter 0°, so sind dieselben Zahlen additiv.

	Name der Dämpfe und Gase.	Zusammensetzung.	Dichtigkeit berechn.	Dichtigkeit beobacht.
164	Fuselöl (43)			
165	Holländ. Flüssigk. (143)			
166	Holzäther (219)			
167	Holzgeist (220)			
168	Jod	J	8,76764	8,716
169	Jodätherin (145)			
170	Jodaldehyden (6)			
171	Jodoform (163)			
172	Jodwasserstoff	JH	4,3883	4,346
173	Jodwasserstoffäther (22)			
174	Kakodyl	C_4H_6As	7,2556	7,101
175	Kakodylchlorür	C_4H_6AsCl	4,8522	4,56
176	" bas.	$3(C_4H_6AsCl)$ (C_4H_6AsO)	5,5662	5,46
177	Kakodylcyanür	C_4H_6AsCy	4,5261	[illegible]
178	Kakodyloxyd	C_4H_6AsO	7,8084	[illegible]
179	Kakodylsulfür	C_4H_6AsS	8,3612	7,72
180	Kakodylsulfid	$C_4H_6AsS_2$		
181	Kakodyljodür	C_4H_6AsJ	8,0116	
182	Kiesel	Si	[illegible]	
183	Kieselsäureäther	$SiO_2,2C_4H_5O$	7,22	7,18
184	Kieselchlorid	$SiCl_2$	5,8792	5,939
185	Kieselfluorid	$SiFl_2$	3,5592	3,600
186	Kohle	C	0,82922	
187	Kohlenchlorid	C_2Cl_2	5,7[illegible]	5,82
188	Kohlensuperchlorür	C_2Cl_3	8,1[illegible]	8,157
189	Kohlensuperchlorid	C_2Cl_4	5,3124	5,300
190	Kohlenoxyd	CO	0,96742	0,96779
191	Kohlensäure	CO_2	1,52024	1,5201
192	Kohlensäureäther	$C_5H_5O_3$	4,0769	4,09
193	Kohlensulfid	CS_2	2,6258	2,648
194	Kohlenwasserstoff	C_4H_4	1,9348	2,000
195	" "	C_5H_4	2,3494	2,254
196	" "	C_6H_4	2,76406	2,802
197	" "	C_7H_4	3,17867	3,24
198	" "	C_8H_4	3,5932	3,665
199	" "	$C_{28}H_{22}$	2,6258	2,637
200	Menthen	$C_{20}H_{18}$	4,7680	4,93
201	Meerrettigöl (283)			
202	Mercaptan	$C_4H_6S_2$	2,2843	2,201
203	Mesit	$C_6H_6O_2$	2,6719	2,883
204	Mesiten	$C_6H_6O_2$	3,0404	2,873
205	Mesityl	C_6H_5	2,83316	
206	Mesitylen	C_6H_4	2,76406	2,914
207	Mesityloxyd	C_6H_5O	3,3859	
208	Mesityloxydhydr. (1)			
209	Methylal	$C_6H_8O_4$	2,6258	2,625
210	Methylen	C_2H_2	0,4837	
211	Methylenchlorid	$C_2H_2Cl_2$	2,9326	3,012
212	Methyl	C_2H_3	1,03652	
213	Methylchlorür	C_2H_3Cl	1,7427	1,731
214	Methylchlorür, einf. gechl.	$C_2H_2Cl_2$	2,9326	3,012
215	" " zweif. gechl. (162)	C_2HCl_3	4,1250	4,23
216	" " dreif. gechl. (139)	C_2Cl_4	5,3124	5,245
217	Methylfluorür	C_2H_3Fl	1,1627	1,186
218	Methyljodür	C_2H_3J	4,9020	4,883

XII. 6. Tafel für die Reduction des in Millimeter getheilten Barometers, das mit einem 100theiligen Thermometer versehen ist, auf 0°.

T° C.	710 M.	720 M.	730. M.	740 M.	750 M.	760 M.	770 M.	780 M.
+ 1	−0,11	−0,11	−0,12	−0,12	−0,12	−0,12	−0,12	−0,13
2	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24	0,24	0,24	0,25
3	0,34	0,35	0,35	0,36	0,36	0,37	0,37	0,38
4	0,46	0,47	0,47	0,48	0,48	0,49	0,49	0,50
5	0,57	0,58	0,59	0,60	0,60	0,61	0,62	0,63
6	0,68	0,69	0,71	0,72	0,72	0,73	0,74	0,75
7	0,80	0,81	0,82	0,84	0,85	0,85	0,87	0,88
8	0,91	0,92	0,94	0,96	0,97	0,98	0,99	1,00
9	0,03	1,04	1,06	1,08	1,09	1,10	1,12	1,13
10	1,14	1,16	1,17	1,20	1,21	1,22	1,24	1,25
11	1,26	1,28	1,29	1,32	1,33	1,34	1,36	1,38
12	1,37	1,39	1,41	1,44	1,45	1,47	1,49	1,50
13	1,48	1,50	1,53	1,56	1,57	1,59	1,61	1,63
14	1,60	1,62	1,64	1,67	1,69	1,71	1,74	1,76
15	1,71	1,74	1,76	1,79	1,81	1,83	1,86	1,88
16	1,82	1,85	1,88	1,90	1,93	1,95	1,98	2,00
17	1,94	1,97	1,99	2,02	2,05	2,07	2,11	2,13
18	2,05	2,08	2,11	2,14	2,17	2,20	2,23	2,25
19	2,17	2,20	2,23	2,26	2,29	2,32	2,35	2,38
20	2,28	2,31	2,34	2,37	2,41	2,44	2,48	2,50
21	2,40	2,43	2,46	2,49	2,53	2,56	2,60	2,63
22	2,51	2,54	2,58	2,61	2,65	2,69	2,72	2,75
23	2,62	2,66	2,70	2,73	2,77	2,81	2,85	2,88
24	2,74	2,77	2,81	2,85	2,89	2,93	2,97	3,00
25	2,85	2,89	2,93	2,97	3,01	3,05	3,09	3,13
26	2,96	3,00	3,05	3,09	3,13	3,17	3,21	3,25
27	3,08	3,11	3,16	3,21	3,25	3,29	3,34	3,38
28	3,19	3,23	3,28	3,33	3,37	3,41	3,46	3,50
29	3,31	3,35	3,40	3,45	3,49	3,53	3,58	3,63
30	3,42	3,46	3,51	3,56	3,61	3,66	3,71	3,76
31	3,54	3,58	3,63	3,68	3,73	3,78	3,83	3,88
32	−3,65	−3,70	−3,75	−3,80	−3,85	−3,90	−3,95	−4,01

Ist die Temperatur unter 0°, so sind dieselben Zahlen additiv.

	Name der Dämpfe und Gase.	Zusammen-setzung		Dichtigkeit berechn.	Dichtigkeit beobacht.
273	Schwefelsuperchlor., 5f.-schwefs.	$SCl_3,5SO_3$	$\frac{1}{10}$	4,4545	4,481
274	Schwefelchlorür	S_2Cl	$\frac{1}{2}$	4,6601	4,77
275	Schwefelkohlenstoff (193)				
276	Schweflige Säure	SO_2	$\frac{1}{2}$	2,2112	2,247
277	Schwefelsäure	SO_3	$\frac{1}{2}$	2,76407	3,01
278	Schwefelsäure-Hydrat	SO_3HO	$\frac{1}{3}$	2,2583	2,28
279	Schwefelwasserstoff	SH	$\frac{1}{2}$	1,1747	1,1912
280	Selen	Se		5,45326	
281	Selenige Säure	SeO_2	$\frac{1}{2}$	3,8322	4,03
282	Selenwasserstoff	SeH	$\frac{1}{2}$	2,7957	
283	Senföl	$C_8H_5NS_2$	$\frac{1}{4}$	3,4205	3,40
284	Stickstoff	N		0,96740	0,97137
285	Stickstoffoxyd	NO_2	$\frac{1}{4}$	1,0365	1,0388
286	Stickstoffoxydul	NO	$\frac{1}{2}$	1,5202	1,5204
287	Suberon (288)				
288	Suberylwasserstoff	C_8H_7O	$\frac{1}{2}$	4,3528	4,395
289	Sumpfgas	CH_2	$\frac{1}{2}$	0,5528	0,555
290	Tellur	Te		8,84504	
291	Tereben	$C_{20}H_{16}$	$\frac{1}{4}$	4,6988	4,812
292	Terebilen	$C_{20}H_{16}$	$\frac{1}{4}$	4,6988	4,767
293	Terpentinöl	$C_{20}H_{16}$	$\frac{1}{4}$	4,6988	4,765
294	Titan	Ti		3,34844	
295	Titanchlorür	$TiCl_2$	$\frac{1}{2}$	6,5720	6,836
296	Toluïdoxyd, salpetrigs.	$C_{14}H_7NO_4$	$\frac{1}{4}$	4,7334	4,95
297	Toluïn	$C_{14}H_8$	$\frac{1}{4}$	3,1786	3,26
298	Triyl (72)				
299	Urethan	$C_6H_7NO_4$	$\frac{1}{4}$	3,0750	3,14
300	Valeriansäure	$C_{10}H_9O_3$	$\frac{1}{2}$	6,4264	
301	„ hydrat	$C_{10}H_{10}O_4$	$\frac{1}{4}$	3,5241	3,68
302	Valerianäther	$C_{14}H_{14}O_4$	$\frac{1}{4}$	4,4916	4,558
303	Wachholderöl	$C_{20}H_{16}$		4,6988	4,84
304	Wasser	HO	$\frac{1}{2}$	0,6219	0,6235
305	Wasserstoff	H		0,06910	0,06926
306	Wismuth	Bi		9,77915	
				19,55830	in d. Verb.
307	Wismuthchlorid	$BiCl_3$	$\frac{1}{3}$	11,417	11,16
308	Weinöl	C_4H_4		3,86968	3,965
309	Weinöl	$C_{10}H_8$		9,3976	9,476
310	Xanthyl	$C_4H_5O_3$	$\frac{1}{2}$	3,6633	3,564
311	Xanthurin	$C_8H_8SO_4$	$\frac{1}{3}$	4,7910	4,541
312	Xylit	$C_{12}H_{12}O_5$	$\frac{1}{5}$	2,1421	2,177
313	Xylitnaphta	$C_{12}H_{12}O_3$	$\frac{1}{4}$	3,7314	3,65
314	Zimmtsäure	$C_{18}H_7O_3$	$\frac{1}{2}$	9,6050	
315	„ hydrat	$C_{18}H_8O_4$	$\frac{1}{4}$	5,1134	5,926
316	Zimmtsäureäther	$C_{22}H_{12}O$	$\frac{1}{4}$	6,150	6,557
317	Zinn	Sn		8,10735	
318	Zinnchloriid	$SnCl_2$	$\frac{1}{2}$	8,9514	9,1997
319	Zinnober (261)				

Beobachter und Quelle.	Siedepunct °C.	Mm.	Gewöhnlicher Zust.	sp. Gew.
H. Rose	145°			
Md.	139°		1,686	
Berzelius	— 10°		Gas	
Mitscherlich			1,95	13°
Bineau bei 343°	326°		1,85	
Gay-Lussac u. Thénard			Gas	
Mitscherlich			Gas	
Dumas	148°		1,009	15°
Regnault			Gas	
Bérard				
Colin				
Boussingault	186°			
Thomson				
Deville	135°		0,863	8°
Deville			0,843	21°
Dumas	156°		0,86	22°
Dumas	135°	763		
Deville	225°		1,180	16,°5
Deville	180°		0,87	18°
Dumas	108°			
Dumas	160,°5		0,937	
Otto u. Grote	133,°5		0,894	13°
Soubeiran u. Capitaine	155—163°		0,847	
Gay-Lussac	100°		1	
Regnault				
Jacquelain				
Masson				
Regnault	285°		0,897	17°
Couërbe	130°		0,894	
Couërbe	145°		1,012	
Schweizer u. Weidmann	61,°5		0,816	
Schweizer u. Weidmann	110°			
Md.	293°	755		
Md.	260°		1,13	
Dumas	120°	767	2,25	

XII. 8. Tafel für die Berechnung des Volumens einer gewogenen Wassermenge.

Bei T = 0° — 30° C.

Temperatur.	Volumen.	Logarithmus.	Differenz.
0°	1,0001082	0,0000469	
1	1,0000617	0,0000268	— 201
2	1,0000281	0,0000078	— 190
3	1,0000078	0,0000033	— 45
4	1,0000000	0,0000000	— 33
5	1,0000050	0,0000021	+ 21
6	1,0000226	0,0000089	67
7	1,0000527	0,0000225	139
8	1,0000954	0,0000416	198
9	1,0001501	0,0000655	239
10	1,0002200	0,0000955	300
11	1,0002970	0,0001289	334
12	1,0003888	0,0001688	399
13	1,0004924	0,0002137	449
14	1,0006081	0,0002640	503
15	1,0007357	0,0003194	554
16	1,0008747	0,0003797	603
17	1,0010259	0,0004453	656
18	1,0011888	0,0005159	706
19	1,0013631	0,0005915	756
20	1,0015490	0,0006722	807
21	1,0017560	0,0007619	897
22	1,0019549	0,0008481	862
23	1,0021746	0,0009434	953
24	1,0024058	0,0010434	1000
25	1,0026483	0,0011572	1138
26	1,0029016	0,0012583	1011
27	1,0031662	0,0013728	1145
28	1,0034414	0,0014920	1192
29	1,0037274	0,0016157	1237
30	1,0040245	0,0017443	1286

XII. 9. Tafel für den Siedepunct des Wassers bei verschiedenem Barometerstande.

Mm.	T.	Mm.	T.	Mm.	T.	Mm.	T.	Mm.	T.
774	100°,512	766	100°,220	758	99°,926	750	99°,630	742	99°,333
773	100°,476	765	100°,183	757	99°,889	749	99°,592	741	99°,296
772	100°,439	764	100°,146	756	99°,852	748	99°,555	740	99°,259
771	100°,402	763	100°,110	755	99°,815	747	99°,518	739	99°,221
770	100°,366	762	100°,073	754	99°,778	746	99°,481	738	99°,183
769	100°,329	76	100°,066	753	99°,741	745	99°,444	737	99°,144
768	100°,293	760	100°,000	752	99°,704	744	99°,407	736	99°,116
767	100°,256	759	99°,963	751	99°,667	743	99°,370	735	99°,088

XIII. Vergleichung der verschiedenen Gewichtseinheiten.

Ein preuss. Pfund = $\frac{1}{66}$ preuss. Cubikfuss destillirtes Wasser bei 15° R. (18°,75C)
= 467,71131 Grm. log. 467,7113 = 2,6699778.

Ein Loth ($\frac{1}{2}$ Unze) = 14,615978 „ „ 14,61598 = 1,1648278.
Ein Quentchen (1 Drachme) = 3,653994 „
Ein Scrupel = 1,217998 „
Ein Gran = 0,060899 „ log. 0,060899 = 0,7846102—2.
Ein Medicinalpfd. (24 Lth. = 12 ℥.) = 350,78348 „ „ 350,7835 = 2,5450515.

Annähernd 1 preuss. bürgerl. Pfund = 468 Grm.
1 Loth = 15 Grm. 8 Loth = 117 Grm.
1 Gran = 61 Milligr.

Ein Cubikzoll destill. Wasser bei 18°,75 C. = 1,222222 Loth ($1\frac{2}{9}$); log. 1,222222
= 0,0871501.

Ein Myriagramme = 10000 Grm. = 21,38072384 pr. Pf. log. 21,38072 = 1,3300223.
Ein Kilogramme = 1000 „ = 2,13807238 „ „ = 15433,6 engl. Grains.
Ein Hectogramme = 100 „ = 6,841827 Loth log. 6,841827 = 0,9366055.
Ein Décagramme = 10 „ = 2,7367 Quentchen.
Ein Gramme = 1 Cb.C. destillirtes Wasser bei + 4° C. = 0,068418272 pr. Lth.
log. 0,06841827 = 0,9366055 — 2.
= 16,41959 Gran; log. 16,41959 = 1,2153623.
= 18,82715 alte Pariser Grains.

Ein Decigramme = 0,1 Gramme = 1,64196 Gran.
Ein Centigramme = 0,01 „ = 0,16419 „
Ein Milligramme = 0,001 „ = 0,01642 „ log. 0,01642 = 0,21537—2.
Annähernd 12 Grammen = 197 Gran.
29 Kilogrm. = 62 Pfund.

Ein englisches Handelspfund (avoir-du-poid) = 16 Ounces = 453,594 Grammen;
log. 453,594 = 2,6566673.
= 31,018 preuss. Loth.; log. 31,018 = 1,4916138

16 Ounces = 256 Drams (Drachmen) = 7000 Grains.
1 Grain = 0,064799 Grm. log. 0,064799 = 0,8115683—2. 1 Grain fast 65 Milligr.

Ein englisches Gold-, Silber- oder Medicinalpfund (Imperial Troy Pound)
= 373,243 Grammen; log. 373,243 = 2,5719917.
= 25,5234 prss. Loth; log. 25,5234 = 1,4069385.

1 Pound = 12 Ounces = 240 Pennyweights. = 5760 Grains.
1 Ounce = 20 Pennyweights = 2,12695 pr. Loth.
1 Pennyweight = 24 Grains = 25,523136 pr. Gran.
1 Grain (dass. wie bei dem Handelsgewicht) = 1,063464 pr. Gran;
log. 1,063464 = 0,0267225.
= 0,064799 Grammen (s. o.).

XIV. Vergleichung verschiedener Maasseinheiten.

1. Die Pendellänge von Berlin = 456,1626 preuss. Linien = 3′ 2″ 0‴,1626.
Ein preuss. Fuss = 139,13 Par. Lin. log. 139,13 = 2,1434208.
= 0,96618 Par. Fuss; log. 0,96618 = 0,9850580—1.
= 313,8535 Millimeter; log. 313,8535 = 2,4967270.
= 1,0297218 engl. Fuss = 12,358 engl. Zoll.
Eine preuss. Linie = 0,9659 Par. Lin. log. 0,9659 = 0,9849322—1.
= 2,1795 Millimet. log. 2,1795 = 0,3383569.
Ein pr. Cubikfuss = 1728 Cubikzoll = 0,901934 Par. Cubikfuss.
= 0,0309158 Cubikmet. log. 0,0309158 = 0,4901805—2.
Ein pr. Cubikzoll = 0,901934 Par. Czll.; log. 0,901934 = 0,9551747—1.
= 17,891 Cubikcent. log. 17,891 = 1,2526346.
Ein preuss. Quart = 64 pr. Czoll. = 57,724 Cubikzoll Par. =
1145 Cubcent = 1,145 Liter.

2. Ein Meter = dem Zehnmillionten Theil des Erdmeridianquadranten =
3,186199 preuss. Fuss; log. 3,186199 = 0,5032728.
= 38,234388 preuss. Zoll; log. 38,23439 = 1,5824541.
= 3,078444 Pariser Fuss; log. 3,078444 = 0,4883312.
= 39,37062 engl. Zoll; log. 39,37062 = 1,5951722.
1 Decimeter = 0,1 Met. = 3,82344 pr. Zoll.
1 Centimeter = 0,01 Met. = 0,38234 pr. Zoll = 4,58813 pr. Linien.
1 Millimeter = 0,001 Met. = 0,458813 pr. Lin. log. 0,458813 = 0,6616357—1.
= 0,4433 Par. Ln. log. 0,4433 = 0,6466977—1.
1 Pariser Linie = 2,256 Mm; log. 2,256 = 0,3533391.
1000 Cb.C. = 1 Liter = 0,8733386 preuss. Quart = 55,8936 pr. Cubikzoll;
log. 55,8936 = 1,7473620.
= 50,4124 Par. Cubikzoll.

3 Ein engl. Fuss = 11,65368 pr. Zoll; log. 11,653668 = 1,0664630.
= 0,30476 Meter; log. 0,30476 = 0,4839580—1.
= 135,1 Par. Lin. log. 135,1 = 2,1306553.
Ein engl. Zoll = 25,3996 Millim. log, 25,3996 = 1,4048269.
Ein engl. Cubikfuss = 0,8258 Par. Cubikfuss.
Ein engl. Cubikzoll = 16,881 Cb. Cent. log. 16,381 = 1,2143404.

XV. Reductionstabelle

Beaumé'schen Aräometergrade auf das specifische Gewicht.

Für Flüssigkeiten, welche leichter sind als Wasser.

Sp. Gew.	Gr.	Sp. Gew.	Gr.	Sp. Gew.	Gr.	Sp. Gew.	Gr.	Sp. Gew.
0,7251	51	0,7733	40	0,8233	29	0,8804	19	0,9399
0,7314	50	0,7777	39	0,8281	28	0,8860	18	0,9462
0,7354	49	0,7821	38	0,8329	27	0,8917	17	0,9526
0,7394	48	0,7866	37	0,8378	26	0,8974	16	0,9591
0,7435	47	0,7911	36	0,8428	25	0,9032	15	0,9657
0,7476	46	0,7956	35	0,8479	24	0,9091	14	0,9724
0,7518	45	0,8001	34	0,8531	23	0,9151	13	0,9792
0,7560	44	0,8047	33	0,8584	22	0,9212	12	0,9861
0,7603	43	0,8093	32	0,8638	21	0,9274	11	0,9930
0,7646	42	0,8139	31	0,8693	20	0,9336	10	1,0000
0,7689	41	0,8186	30	0,8748				

Für Flüssigkeiten, welche schwerer sind als Wasser.

r.	Sp. Gew.	Gr.	Sp. Gew.	Gr.	Sp. Gew.	Gr.	Sp. Gew.	Gr.	Sp. Gew.
0	1,0000	16	1,1240	31	1,2724	46	1,4645	61	1,7220
1	1,0070	17	1,1326	32	1,2838	47	1,4792	62	1,7427
2	1,0141	18	1,1414	33	1,2954	48	1,4942	63	1,7640
3	1,0213	19	1,1504	34	1,3071	49	1,5096	64	1,7858
4	1,0286	20	1,1596	35	1,3190	50	1,5253	65	1,8082
5	1,0360	21	1,1690	36	1,3311	51	1,5413	66	1,8312
6	1,0435	22	1,1785	37	1,3434	52	1,5576	67	1,8548
7	1,0511	23	1,1882	38	1,3559	53	1,5742	68	1,8790
8	1,0588	24	1,1981	39	1,3686	54	1,5912	69	1,9038
9	1,0666	25	1,2082	40	1,3815	55	1,6086	70	1,9291
0	1,0745	26	1,2184	41	1,3947	56	1,6264	71	1,9548
1	1,0825	27	1,2288	42	1,4082	57	1,6446	72	1,9809
2	1,0906	28	1,2394	43	1,4219	58	1,6632	73	2,0073
[illegible]	1,0988	29	1,2502	44	1,4359	59	1,6823	74	2,0340
[illegible]	1,1071	30	1,2612	45	1,4501	60	1,7019	75	2,0610
	1,1155								

XVI. Vergleichung

der Alkoholometerscalen nach Tralles und Richter.

Temperatur $12\frac{1}{2}^{0}$ R.

Tralles.	Richter.	Tralles.	Richter.	Richter.	Tralles.	Richter.	Tralles.
0	0,00	55	41,00	0	0,00	55	68,28
5	4,00	60	45,95	5	6,48	60	72,50
10	7,50	65	51,40	10	14,00	65	76,70
15	10,58	70	57,12	15	22,30	70	80,60
20	13,55	75	62,97	20	30,30	75	84,70
25	16,60	80	69,20	25	36,75	80	88,62
30	19,78	85	75,35	30	42,40	85	92,15
35	23,50	90	81,86	35	48,30	90	95,35
40	27,95	95	89,34	40	53,90	95	97,80
45	32,30	100	100,00	45	59,06	100	100,00
50	36,46			50	63,80		

XVII. Vergleichende Uebersicht

der Alkoholometergrade nach Cartier und der Volumprocente des Alkohols in Mischungen.

Cartier.	Volumprocente.	Cartier.	Volumprocente.	Cartier.	Volumprocente.	Cartier.	Volumprocente.
15°	31,6	21°	55,7	27°	71,8	33°	84,4
15,5	34,5	21,5	57,2	27,5	73,0	33,5	85,3
16	37,0	22	58,7	28	74,1	34	86,2
16,5	39,5	22,5	60,1	28,5	75,2	34,5	87,1
17	41,6	23	61,6	29	76,3	35	87,95
17,5	43,7	23,5	63,0	29,5	77,4	35,5	88,8
18	45,5	24	64,3	30	78,5	36	89,6
18,5	47,5	24,5	65,5	30,5	79,5	36,5	90,4
19	49,2	25	66,9	31	80,5	37	91,17
19,5	50,9	25,5	68,1	31,5	81,5	37,5	92,0
20	52,5	26	69,4	32	82,5	38	92,7
20,5	54,1	26,5	70,6	32,5	83,5		

I. Tafel über die specifischen Gewichte fester Stoffe.

Körper.	Spec. Gew.	Beobachter.
minium		Wöhler
nerde	4,152 4°	Royer u. Dumas
r. schwefelsaure Thonerde	2,74	Karsten
n, krystallisirt	1,724	Kopp
onalaun, "	1,60	Ure
oniumalaun. "	1,626	Kopp
imon	6,723	Md. u. Scheerer
monoxyd	5,778	Boullay
monige Säure	6,695	Karsten
monsäure	6,525	Boullay
vefelant., 3fach	4,752	Karsten
enik	5,628	Karsten
nige Säure, undurchsichtig	3,695	Guibourt
" " durchsichtig	3,738	Guibourt
niksäure	3,734	Karsten
vefelarsen. 2fach	3,544	Karsten
" 3fach	3,459	Karsten
yum	4,0	Clarke
t	4,7	Karsten
hydrat		
ensaurer Baryt	4,301	Karsten
efelsaurer "	4,446	Mohs
baryum, krystallisirtes	3,703	Karsten
" wasserfr.	3,049	Karsten
tersaurer Baryt	3,1848	Karsten
llerde	2,967	Ekeberg
	11,445	Karsten
yd	9,209	Karsten
peroxyd	8,933	Karsten
ge	8,62	Karsten
felblei	7,58	Karsten
felsaures Bleioxyd	6,169	Karsten
lei	5,682	Karsten
ersaures Bleioxyd	4,399	Karsten
saures Bleioxyd	6,1	
äure	1,83	Royer u. Dumas
krystallisirter	1,74	Payen
5fach gew.	1,815	Payen
um		
de	3,16	Karsten
saurer Kalk	2,75	Neumann
nit	2,931	Mohs
elsaurer Kalk	2,927	Karsten
	2,322	Dumas u. Royer
lcium	2,040	Karsten
n	5,9	Richter
xyd	5,21	Wöhler

Körper.	Spec. Gew.	Beobachter
Chromsaures Kali	2,6402	Karsten
„ „ saures	2,6027	Karsten
Eisen	7,79	Karsten
Magneteisen	5,094	
Eisenoxyd	5,251	Mohs.
Schwefelkies	4,8	
Schwefelsaures Eisenoxydul		
Fluorcalcium	3,14	
Gold	19,3	
Jod	4,948	Gay-Lussac
Iridium	15,888	Berzelius
Kalium	0,86507	Gay-Luss. u. Thénard
Kali	2,6	Karsten
Kalihydrat	2,1	Dalton
Kohlensaures Kali	2,3	Karsten
Schwefelsaures Kali	2,662	Kopp
Saures schwefels. Kali	2,277	Jacquelain
„ „ „ gewässert	2,163	Jacquelain
Jodkalium	2,908	Karsten
Bromkalium	2,415	Karsten
Chlorkalium	1,945	Kopp
Salpetersaures Kali	2,058	Kopp
Kobalt	8,513	Berzelius
Kohle, Diamant	3,52	Mohs
„ Graphit	2,33	Karsten
Kupfer	8,94	Md. u. Scheerer
Kupferoxydul	5,749	Royer u. Dumas
Kupferoxyd	6,430	Karsten
Schwefels. Kupferox., wasserfr.	3,572	Karsten
„ „ kryst. 5 Aq.	2,274	Kopp
Messing 90,7% Cu	8,605	Mallet
„ 79,6% Cu	8,448	Mallet
Lithion		
Magnesia	3,200	Karsten
„ kohlens., wasserfr.	3,056	Mohs
„ schwefels., „	2,6066	Karsten
Mangan	8,01	John
Manganoxyduloxyd	4,72	
Manganoxyd	4,82	
Mangansuperoxyd	4,70	
Molybdän	8,62	Buchholz
Molybdänoxyd	5,666	Buchholz
Molybdänsäure	3,46	Bergmann
Natrium	0,97223	Gay-Luss. u. Thénard
Natron	2,8	Karsten
Natronhydrat	2,00	Dalton
Kohlensaures Natron	2,4659	Karsten
Schwefels. Natron, wasserfr.	2,73	Cordier

Körper.	Spec. Gew.	Beobachter.
Chlornatrium	2,078	Karsten
Nickel	8,64	Brunner
Schwefels. Nickeloxyd, 7 Aq.	2,037	Kopp
Osmium	7,0	Berzelius
Palladium	11,5	Wollaston
Phosphor	1,88	Md.
Platin	21,26680	Md.
Quecksilber	13,55	Regnault
Quecksilberoxyd	11,1909	Karsten
Zinnober	8,0602	Karsten
Quecksilberchlorür	6,9920	Karsten
Quecksilberchlorid	5,4032	Karsten
Quecksilberjodid	6,2009	Karsten
Quecksilberbromid	5,9202	Karsten
Rhodium	11,2	Cloud
Schwefel	2,0454	Md. u. Scheerer
Selen	4,32	Berzelius
Silber	10,428	Karsten
Phosphorsaures Silberoxyd	5,306	
Schwefelsilber	6,8501	Karsten
Schwefelsaures Silberoxyd	5,341	Karsten
Jodsilber	5,0262	Karsten
Bromsilber	6,3534	Karsten
Chlorsilber	5,4582	Karsten
Chlorsaures Silberoxyd	5,2 17°	Md.
Salpetersaures Silberoxyd	4,3554	Karsten
Siliciumsäure	2,652	Royer u. Dumas
Strontian	3,9321	Karsten
Kohlens. Strontian	3,6245	Karsten
Schwefels. Strontian	3,588	Karsten
Chlorstrontium	2,8	Karsten
Tantalsäure	6,5	Ekeberg
Titan	5,33	Wollaston
Titansäure	3,9311	H. Rose
Uranoxydul	10,15	Ebelmen
Uranoxyduloxyd	7,31	Ebelmen
Vanadin		
Wismuth	9,80	Md. u. Scheerer
Wismuthoxyd	8,173	Karsten
Wolfram	17,4	Buchholz
Wolframsäure	7,1396	Karsten
Zink	6,1954	Karsten
Zinkoxyd	5,7344	Karsten
Schwefels. Zinkoxyd, wasserfr.	3,40	Karsten
Zinn	7,2905	Karsten
Zinnoxydul	6,666	Berzelius
Zinnsäure	6,64	Berzelius
Cadmium	8,67	Karsten
Cadmiumoxyd	6,9502	Karsten

XIX. Tafel für die Berechnung der gesuchten

Aluminium Al. Aeq.=

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Thonerde Al_2O_3	Sauerstoff O_3	0,46745	0,93490

Ammonium NH_4 = 225,0

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Ammoniumoxyd $NH_4 + O$	Sauerstoff O	0,30770	0,61540
Chlorammonium NH_4Cl	Ammoniak NH_3	0,31797	0,63594
Ammoniumplatinchlorid $PtCl_2 + NH_4Cl$	Ammoniumoxyd NH_4O	0,11661	0,23322
	Ammoniak NH_3	0,07624	0,15248
	Stickstoff N	0,06279	0,12558
Platin Pt	Ammoniak NH_3	0,17248	0,34496
	Stickstoff N	0,14204	0,28408
	Harnstoff $\frac{C_2N_2H_4O_2}{2}$	0,30438	0,60876
Stickstoff N	Ammoniak NH_3	1,21430	2,42860

Antimon Sb = 1612,8

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Antimonoxyd SbO_3	Sauerstoff O_3	0,15684	0,31368
Antimonige Säure SbO_4	Sauerstoff O_4	0,19873	0,39746
Antimonsäure SbO_5	Sauerstoff O_5	0,23666	0,47332
Schwefelantimon SbS_3	Antimon Sb	0,72889	1,45778
	Antimonoxyd SbO_3	0,86442	1,72884
Antimon Sb	Antimonoxyd SbO_3	1,18595	2,37190
	Antimonsäure SbO_5	1,30996	2,61992
	Schwefelantimon SbS_3	1,37196	2,74392

Arsenik As = 937,5

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Arsenige Säure AsO_3	Sauerstoff O_3	0,24243	0,48486
Arseniksäure AsO_5	Sauerstoff O_5	0,34784	0,69568

Stoffe aus den gefundenen Verbindungen.

170,9 log. = 2,23274.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,40235	1,86980	2,33725	2,80470	3,27215	3,73960	4,20705

log. = 2,35218.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,92310	1,23080	1,53850	1,84620	2,15390	2,46160	2,76930
0,95391	1,27188	1,58985	1,90782	2,22579	2,54376	2,86173
0,34983	0,46644	0,58305	0,69966	0,81627	0,93288	1,04949
0,22872	0,30496	0,38120	0,45744	0,53368	0,60992	0,68616
0,18837	0,25116	0,31395	0,37674	0,43953	0,50232	0,56511
0,51744	0,68992	0,86240	1,03488	1,20736	1,37984	1,55232
0,42612	0,56816	0,71020	0,85224	0,99428	1,13632	1,27836
0,91314	1,21752	1,52190	1,82628	2,13066	2,43504	2,73942
3,64290	4,85720	6,07150	7,28580	8,50010	9,71440	10,92870

log. 3,20760.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,47052	0,62736	0,78420	0,94104	1,09788	1,25472	1,41156
0,59619	0,79492	0,99365	1,19238	1,39111	1,58984	1,78857
0,70998	0,94664	1,18330	1,41996	1,65662	1,89328	2,12994
2,18667	2,91556	3,64445	4,37334	5,10223	5,83112	6,56001
2,59326	3,45768	4,32210	5,18652	6,05094	6,91536	7,77978
3,55785	4,74380	5,92975	7,11570	8,30165	9,48760	10,67355
3,92988	5,23984	6,54980	7,85976	9,16972	10,47968	11,78964
4,11588	5,48784	6,85980	8,23176	9,60372	10,97568	12,35764

log. 2,97192.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,72729	0,96972	1,21215	1,45458	1,69701	1,93944	2,18187
1,04352	1,39136	1,73920	2,08704	2,43488	2,78272	3,13056

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Arseniksäure AsO_5	Arsenige Säure AsO_3	0,86088	1,72176
Arseniksulfür AsS_3	Arsenik As	0,609[illegible]	1,[illegible]
	Arsenige Säure AsO_3	0,80488	1,60976
Arseniksulfid AsS_5	Arsenik As	0,48382	0,96764
	Arseniksäure AsO_5	0,74193	1,48386
Arsenik As	Arsenige Säure AsO_3	1,32017	2,64034
	Arseniksäure AsO_5	1,53350	3,06700
		Baryum Ba = 858,0	
Baryterde BaO	Sauerstoff O	0,10438	0,20876
Schwefelsaurer Baryt BaO,SO_3	Baryterde BaO	0,65706	1,31412
Kohlensaurer Baryt BaO, CO_2	Baryterde BaO	0,77697	1,55394
Chlorbaryum BaCl	Baryterde BaO	0,73620	1,47240
Kieselfluorbaryum $BaFl, SiFl_2$	Baryterde BaO	0,54991	1,09982
Salpetersaure Baryterde BaO, NO_5	Baryterde Ba	0,58666	1,17332
		Beryllium Be = 87,1	
Beryllerde Be_2O_3	Sauerstoff O_3	0,[illegible]265	1,2[illegible]
		Blei Pb = 1294,6	
Blei Pb	Bleioxyd PbO	1,07725	2,15450
Bleioxyd PbO	Sauerstoff O	0,07170	0,14[illegible]
Bleisuperoxyd PbO_2	Sauerstoff O_2	0,1[illegible]	0,[illegible]762
Chlorblei PbCl	Blei Pb	0,74493	1,[illegible]
	Bleioxyd PbO	0,80246	1,[illegible]
Schwefelsaures Bleioxyd PbO, SO_3	Blei Pb	0,68332	1,[illegible]
	Bleioxyd PbO	0,73609	1,47[illegible]
Schwefelblei	Blei Pb	0,86619	1,[illegible]
	Bleioxyd PbO	0,93309	1,86618
		Br B = 13[illegible]	
Borsäure BO_3	Sauerstoff O_2	0,68777	1,[illegible]

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,58264	3,44352	4,30440	5,16528	6,02616	6,88704	7,74792
1,82910	2,43880	3,04850	3,65820	4,26790	4,87760	5,48730
2,41464	3,21952	4,02440	4,82928	5,63416	6,43940	7,24392
1,45146	1,93528	2,41910	2,90292	3,38674	3,87056	4,35438
2,22579	2,96772	3,70965	4,45158	5,19351	5,93544	6,67737
3,96051	5,28068	6,60085	7,92102	9,24119	10,56136	11,88153
4,60050	6,13400	7,66750	9,20100	10,73450	12,26800	13,80150

log. = 2,93348.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,31314	0,41752	0,52190	0,62628	0,73066	0,83504	0,93942
1,97118	2,62824	3,28530	3,94236	4,59942	5,25648	5,91354
2,33091	3,10788	3,88485	4,66182	5,43879	6,21576	6,99273
2,20860	2,94480	3,68100	4,41720	5,15340	5,88960	6,62580
1,64973	2,19964	2,74955	3,29946	3,84937	4,39928	4,94919
1,75998	2,34664	2,93330	3,51996	4,10662	4,69328	5,27994

log. = 1,94001.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,89795	2,53060	3,16325	3,79590	4,42855	5,06120	5,69385

log. = 3,11213.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
3,23175	4,30900	5,38625	6,46350	7,54075	8,61800	9,69525
0,21510	0,28680	0,35850	0,43020	0,50190	0,57360	0,64530
0,40143	0,53524	0,66905	0,80286	0,93667	1,07048	1,20429
2,23479	2,97972	3,72465	4,46958	5,21451	5,95944	6,70437
2,40738	3,20984	4,01230	4,81476	5,61722	6,41968	7,22214
2,04996	2,73328	3,41660	4,09992	4,78324	5,46656	6,14988
2,20827	2,94436	3,68045	4,41654	5,15263	5,88872	6,62481
2,59857	3,46476	4,33095	5,19714	6,06333	6,92952	7,79571
2,79927	3,73236	4,66545	5,59854	6,53163	7,46472	8,39781

log. = 2,13418.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,06331	2,75108	3,43885	4,12662	4,81439	5,50216	6,18993

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Eisen Fe2	Eisenoxyd Fe_2O_3	1,42857	2,85714
Gold Au	Eisenoxydul 6 FeO	1,09827	2,19654
	Fluor Fl = 235,4		
Fluorcalcium CaFl	Fluor Fl	0,48497	0,96994
	Fluorwasserstoff HFl	0,51072	1,02144
Kieselfluor $SiFl_2$	Fluor Fl_2	0,72576	1,45152
	Gold Au = 2458,4		
Gold Au	Goldoxyd AuO_3	1,12203	2,24406
	Goldchlorid $AuCl_3$	1,54095	3,08190
	Jod J = 1586,0		
Jodsilber AgJ	Jod J	0,54020	1,08040
	Jodwasserstoff HJ	[illegible]	[illegible]
Palladiumjodür PdJ	Jod J	0,70445	1,40890
	Iridium Ir = 1232,0		
Ammoniumiridiumchlorid $IrCl_2$, NH_4Cl	Iridium Ir	0,44207	0,88414
	Kalium K = 488,9		
Kali KO	Sauerstoff O	0,16981	0,33962
Schwefelsaures Kali KO, SO_3	Kali KO	0,54083	1,08166
Salpetersaures Kali KO, NO_5	Kali KO	0,46594	0,93188
Chlorkalium KCl	Kalium K	0,52447	1,04894
	Kali KO	0,63175	1,26350
Kohlensaures Kali KO, CO_2	Kali KO	0,68168	1,36336
Kaliumplatinchlorid $PtCl_2$, KCl	Kalium K	0,16023	0,32046
	Kali KO	0,19303	0,38606
	Chlorkalium KCl	0,30556	0,61112
Platin Pt	Kali KO	0,47801	0,95602
	Kobalt Co = 368,[illegible]		
Kobaltoxyd CoO	Kobalt Co	0,78660	1,57320

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
4,28571	5,71428	7,14285	8,57142	10,00000	11,42856	12,85713
3,29481	4,39308	5,49135	6,58962	7,68789	8,78616	9,88443

log. = 2,37180.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,45491	1,93988	2,42485	2,90982	3,39479	3,87976	4,36473
1,53216	2,04288	2,55360	3,06432	3,57504	4,08576	4,59648
2,17728	2,90304	3,62880	4,35456	5,08032	5,80608	6,53184

log. = 3,39065.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
3,36609	4,48812	5,61015	6,73218	7,85421	8,97624	10,09827
4,62285	6,16380	7,70475	9,24570	10,78665	12,32760	13,86855

log. = 3,20030.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,62060	2,16080	2,70100	3,24120	3,78140	4,32160	4,86180
1,63338	2,17784	2,72230	3,26676	3,81122	4,35568	4,90014
2,11335	2,81780	3,52225	4,22670	4,93115	5,63560	6,34005

log. = 3,09061.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,32621	1,76828	2,21035	2,65242	3,09449	3,53656	3,97863

log. = 2,68922.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,50943	0,67924	0,84905	1,01886	1,18867	1,35848	1,52829
1,62249	2,16332	2,70415	3,24498	3,78581	4,32664	4,86747
1,39782	1,86376	2,32970	2,79564	3,26158	3,72752	4,19346
1,57341	2,09788	2,62235	3,14682	3,67129	4,19576	4,72023
1,89525	2,52700	3,15875	3,79050	4,42225	5,05400	5,68575
2,04504	2,72672	3,40840	4,09008	4,77176	5,45344	6,13512
0,48075	0,64100	0,80125	0,96150	1,12175	1,28200	1,44225
0,57909	0,77212	0,96515	1,15818	1,35121	1,54424	1,73727
0,91668	1,22224	1,52780	1,83336	2,13892	2,44448	2,75004
1,43403	1,91204	2,3900	2,86806	3,34607	3,82408	4,30209

log. = 2,56655.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,35980	3,14640	3,93300	4,71960	5,50620	6,29280	7,07940

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Mangansuperoxyd MnO_2	Sauerstoff O_2	0,36718	0,73436
Manganoxyduloxyd $MnO + Mn_2O_3$	Manganoxydul 3 MnO	0,93028	1,86056
Schwefels. Manganoxydul MnO, SO_3	Manganoxydul MnO	0,47073	0,94146
		Molybdän Mo = 596,1	
Molybdänoxydul MoO	Sauerstoff O	0,14366	0,28732
Molybdänoxyd MoO_2	Sauerstoff O_2	0,25123	0,50246
Molybdänsäure MoO_3	Sauerstoff O_3	0,33479	0,66958
		Natrium Na = 287,2	
Natron NaO	Sauerstoff O	0,25827	0,51654
Schwefelsaures Natron NaO, SO_3	Natron NaO	0,43643	0,87286
Kohlensaures Natron NaO, CO_2	Natron NaO	0,58473	1,16946
Chlornatrium $NaCl$	Natrium Na	0,39316	0,78632
	Natron NaO	0,53005	1,06010
		Nickel Ni = 369,3	
Nickeloxyd NiO	Nickel Ni	0,78692	1,57384
	Sauerstoff O	0,21308	0,42616
		Osmium Os = 1242,6	
Osmiumoxydul OsO	Osmium Os	0,92553	1,85106
Osmiumoxyd OsO_2	Osmium Os	0,86138	1,72276
Osmiumsäure OsO_4	Osmium Os	0,75649	1,51298
		Phosphor P = 400,0	
Phosphorsäure PO_5	Phosphor P	0,44444	0,88889
	Sauerstoff O_5	0,55556	1,11111
Phosphorsaure Baryterde 2 BaO, PO_5	Phosphorsäure PO_5	0,31960	0,63920
Phosphorsaure Kalkerde 2 CaO, PO_5	Phosphorsäure PO_5	0,56250	1,12500
Phosphors. Magnesia 2 MgO, PO_5	Phosphorsäure PO_5	0,64204	1,28408
Phosphors. Eisenoxyd 2 Fe_2O_3, 3 PO_5	Phosphorsäure 3 PO_5	0,57448	1,14896
Phosphors. Silberoxyd 2 AgO, PO_5	Phosphorsäure PO_5	0,17143	0,34286

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,10154	1,46872	1,83590	2,20308	2,57026	2,93744	3,30462
2,79084	3,72112	4,65140	5,58168	6,51196	7,44224	8,37252
1,41219	1,88292	2,35365	2,82438	3,29511	3,76584	4,23657
log. = 2,77531.						
0,43098	0,57464	0,71830	0,86196	1,00562	1,14928	1,29294
0,75369	1,00492	1,25615	1,50738	1,75861	2,00984	2,26107
1,00437	1,33916	1,67395	2,00874	2,34353	2,67832	3,01311
log. = 2,45818.						
0,77481	1,03308	1,29135	1,54962	1,80789	2,06616	2,32443
1,30929	1,74572	2,18215	2,61858	3,05501	3,49144	3,92787
1,75419	2,33892	2,92365	3,50838	4,09311	4,67784	5,26257
1,17948	1,57264	1,96580	2,35896	2,75212	3,14528	3,53844
1,59015	2,12020	2,65025	3,18030	3,71035	4,24040	4,77045
log. = 2,56737.						
2,36076	3,14768	3,93460	4,72152	5,50844	6,29536	7,08228
0,63924	0,85232	1,06540	1,27848	1,49156	1,70464	1,91772
log. = 3,09433.						
2,77659	3,70212	4,62765	5,55318	6,47871	7,40424	8,32977
2,58414	3,44552	4,30690	5,16828	6,02966	6,89104	7,75242
2,26947	3,02596	3,78245	4,53894	5,29543	6,05192	6,80841
log. = 2,60206.						
1,33333	1,77778	2,22222	2,66667	3,11110	3,55556	4,00000
1,66667	2,22222	2,77778	3,33334	3,88889	4,44444	5,00000
0,95880	1,27840	1,59800	1,91760	2,23720	2,55680	2,87640
1,68750	2,25000	2,81250	3,37500	3,93750	4,50000	5,06250
1,92612	2,56816	3,21020	3,85224	4,49428	5,13632	5,77836
1,72344	2,29792	2,87240	3,44688	4,02136	4,59584	5,17032
0,51429	0,68572	0,85715	1,02858	1,20000	1,37144	1,54287

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Arseniksäure AsO_5	Arsenige Säure AsO_3	0,86088	1,72176
Arseniksulfür AsS_2	Arsenik As	0,60[illegible]	1,2[illegible]
	Arsenige Säure AsO_3	0,80488	1,60976
Arseniksulfid AsS_5	Arsenik As	0,48382	0,96764
	Arseniksäure AsO_5	0,74193	1,48386
Arsenik As	Arsenige Säure AsO_3	1,32017	2,64034
	Arseniksäure AsO_5	1,53350	3,06700
		Baryum Ba = 858,0	
Baryterde BaO	Sauerstoff O	0,10438	0,20876
Schwefelsaurer Baryt BaO,SO_3	Baryterde BaO	0,65706	1,31412
Kohlensaurer Baryt BaO, CO_2	Baryterde BaO	0,77697	1,55394
Chlorbaryum BaCl	Baryterde BaO	0,73620	1,47240
Kieselfluorbaryum $BaFl, SiFl_2$	Baryterde BaO	0,54991	1,09982
Salpetersaure Baryterde BaO, NO_5	Baryterde Ba	0,58666	1,17332
		Beryllium Be = 87,1	
Beryllerde Be_2O_3	Sauerstoff O_3	0,63265	1,26530
		Blei Pb 1294,6	
Blei Pb	Bleioxyd PbO	1,07725	2,15450
Bleioxyd PbO	Sauerstoff O	0,07170	0,14340
Bleisuperoxyd PbO_2	Sauerstoff O_2	0,13381	0,26762
Chlorblei PbCl	Blei Pb	0,74493	1,48986
	Bleioxyd PbO	0,80246	1,60492
Schwefelsaures Bleioxyd PbO, SO_3	Blei Pb	0,68332	1,36664
	Bleioxyd PbO	0,73609	1,47218
Schwefelblei	Blei Pb	0,86619	1,73238
	Bleioxyd PbO	0,93309	1,86618
		Bor B = 136,2	
Borsäure BO_3	Sauerstoff O_3	0,68777	1,37554

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,58264	3,44352	4,30440	5,16528	6,02616	6,88704	7,74792
1,82910	2,43880	3,04850	3,65820	4,26790	4,87760	5,48730
2,41464	3,21952	4,02440	4,82928	5,63416	6,43940	7,24392
1,45146	1,93528	2,41910	2,90292	3,38674	3,87056	4,35438
2,22579	2,96772	3,70965	4,45158	5,19351	5,93544	6,67737
3,96051	5,28068	6,60085	7,92102	9,24119	10,56136	11,88153
4,60050	6,13400	7,66750	9,20100	10,73450	12,26800	13,80150

log. = 2,93348.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,31314	0,41752	0,52190	0,62628	0,73066	0,83504	0,93942
1,97118	2,62824	3,28530	3,94236	4,59942	5,25648	5,91354
2,33091	3,10788	3,88485	4,66182	5,43879	6,21576	6,99273
2,20860	2,94480	3,68100	4,41720	5,15340	5,88960	6,62580
1,64973	2,19964	2,74955	3,29946	3,84937	4,39928	4,94919
1,75998	2,34664	2,93330	3,51996	4,10662	4,69328	5,27994

log. = 1,94001.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,89795	2,53060	3,16325	3,79590	4,42855	5,06120	5,69385

log. = 3,11213.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
3,23175	4,30900	5,38625	6,46350	7,54075	8,61800	9,69525
0,21510	0,28680	0,35850	0,43020	0,50190	0,57360	0,64530
0,40143	0,53524	0,66905	0,80286	0,93667	1,07048	1,20429
2,23479	2,97972	3,72465	4,46958	5,21451	5,95944	6,70437
2,40738	3,20984	4,01230	4,81476	5,61722	6,41968	7,22214
2,04996	2,73328	3,41660	4,09992	4,78324	5,46656	6,14988
2,20827	2,94436	3,68045	4,41654	5,15263	5,88872	6,62481
2,59857	3,46476	4,33095	5,19714	6,06333	6,92952	7,79571
2,79927	3,73236	4,66545	5,59854	6,53163	7,46472	8,39781

log. = 2,13418.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,06331	2,75108	3,43885	4,12662	4,81439	5,50216	6,18993

Gefunden.	Gesucht.	1.	2
Schwefelsaure Kalkerde CaO, SO_3	Schwefelsäure SO_3	0,58825	1,1
Selen Se = 4			
Selensäure SeO_3	Sauerstoff O_3	0,37722	0,7
Selenige Säure SO_2	Sauerstoff O_2	0,28765	0,5
Silber Ag = 1			
Silberoxyd AgO	Sauerstoff O	0,06896	0,1
Chlorsilber $AgCl$	Silber Ag	0,75280	1,5
	Silberoxyd AgO	0,80856	1,6
Silber Ag	Silberoxyd AgO	1,07407	2,1
	Chlorsilber $AgCl$	1,32837	2,6
Silicium Si = 1			
Kieselsäure SiO_3	Sauerstoff O_3	0,52925	1,0
Stickstoff N = 1			
Ammoniumplatinchlorid $PtCl_2, NH_4Cl$	Stickstoff N	0,06279	0,1
Platin Pt	Stickstoff N	0,14204	0,2
Salpetersäure NO_5	Sauerstoff O_5	0,74074	1,4
Salpetersaure Baryterde BaO, NO_5	Salpetersäure NO_5	0,41336	0,8
Schwefelsaure Baryterde BaO, SO_3	Salpetersäure NO_5	0,46297	0,9
Cyan C_2N	Kohle C_2	0,46154	0,9
Stickstoff N	Cyan C_2N	1,85720	3,7
Cyansilber Ag, C_2N	Cyan C_2N	0,19403	0,3
Cyansilber Ag, C_2N	Cyanwasserstoff C_2N, H	0,20149	0,4
Strontium Sr = 5			
Strontian SrO	Sauerstoff O	0,15408	0,3
Schwefelsaurer Strontian SrO, SO_3	Strontian SrO	0,56484	1,1
Kohlensaurer Strontian SrO, CO_2	Strontian SrO	0,70238	1,4
Tantal Ta = 114			
Tantaloxyd TaO	Sauerstoff O	0,08010	0,1

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,76475	2,35300	2,94125	3,52950	4,11775	4,70600	5,29425
log. = 2,69486.						
1,13166	1,50888	1,88610	2,26332	2,64054	3,01776	3,39498
0,86295	1,15060	1,43825	1,72590	2,01355	2,30120	2,58885
log. = 3,13033.						
0,20688	0,27584	0,34480	0,41376	0,48272	0,55168	0,62064
2,25840	3,01120	3,76400	4,51680	5,26960	6,02240	6,77520
2,42568	3,23424	4,04280	4,85136	5,65992	6,46848	7,27704
3,22221	4,29628	5,37035	6,44442	7,51849	8,59256	9,66663
3,98511	5,31348	6,64185	7,97022	9,29859	10,62696	11,95533
log. = 2,26017.						
1,58775	2,11700	2,64625	3,17550	3,70475	4,23400	4,76325
log. = 2,24303.						
0,18837	0,25116	0,31395	0,37674	0,43953	0,50232	0,56511
0,42612	0,56816	0,71020	0,85224	0,99428	1,13632	1,27836
2,22222	2,96296	3,70370	4,44444	5,18518	5,92592	6,66667
1,24008	1,65344	2,06680	2,48016	2,89352	3,30688	3,72024
1,38891	1,85188	2,31485	2,77782	3,24079	3,70376	4,16673
1,38462	1,84616	2,30770	2,76924	3,23078	3,69232	4,15386
5,57160	7,42880	9,28600	11,14320	13,00040	14,85760	16,71480
0,58209	0,77612	0,97015	1,16418	1,35821	1,55224	1,74627
0,60447	0,80596	1,00745	1,20894	1,41043	1,61192	1,81341
log. = 2,73957.						
0,46224	0,61632	0,77040	0,92448	1,07856	1,23264	1,38672
1,69452	2,25936	2,82420	3,38904	3,95388	4,51872	5,08356
2,10714	2,80952	3,51190	4,21428	4,91666	5,61904	6,32142
log. = 3,06009.						
0,24030	0,32040	0,40050	0,48060	0,56070	0,64080	0,72090

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Tantalsäure Ta_2O_3	Sauerstoff O_3	0,11653	0,23306
Tellur Te = 801,8			
Tellurige Säure TeO_2	Tellur Te	0,80035	1,60070
Tellursäure TeO_3	Tellur Te	0,72771	1,45542
Thorium Th = 743,9			
Thorerde ThO	Sauerstoff O	0,11850	0,23700
Titan Ti = 301,6			
Titansäure TiO_2	Sauerstoff O_2	0,39873	0,79746
Uran U = 750			
Uranoxydul UO	Sauerstoff O	0,11765	0,23530
Uranoxyduloxyd UO, U_2O_3	Sauerstoff O_4	0,15094	0,30188
Uranoxyd U_2O_3	Sauerstoff O_3	0,16667	0,33334
Vanadin V = 856,9			
Vanadinsuboxyd VO	Sauerstoff O	0,10450	0,20900
Vanadinoxyd VO_2	Sauerstoff O_2	0,18923	0,37846
Vanadinsäure VO_3	Sauerstoff O_3	0,25932	0,51864
Wasserstoff H = 12,5			
Wasser HO	Sauerstoff O	0,88889	1,77778
	Wasserstoff H	0,11111	0,22222
Wismuth Bi = 2660,8			
Wismuthoxyd BiO_3	Sauerstoff O_3	0,10132	0,20264
Wolfram W = 1188,4			
Wolframoxyd WO_2	Sauerstoff O_2	0,14405	0,28810
Wolframsäure WO_3	Sauerstoff O_3	0,20156	0,40312

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
,64020	0,85360	1,06700	1,28040	1,49380	1,70720	1,92060
,81393	5,08524	6,35655	7,62786	8,89917	10,17048	11,44179

…g. = 1,87506.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
,28574	1,71432	2,14290	2,57148	3,00006	3,42864	3,85722
,00000	1,33333	1,66667	2,00000	2,33336	2,66667	3,00000
,00000	2,66667	3,33334	4,00000	4,66667	5,33333	6,00000
,81818	1,09091	1,36364	1,63636	1,90909	2,18182	2,45455
,18182	2,90909	3,63636	4,36364	5,09091	5,81818	6,54545
,45457	3,27276	4,09095	4,90914	5,72733	6,54552	7,36371
,32000	1,76000	2,20000	2,64000	3,08000	3,52000	3,96000
,08000	1,44000	1,80000	2,16000	2,52000	2,88000	3,24000
,66909	0,89212	1,11515	1,33818	1,56121	1,78424	2,00727

…g. = 2,59835.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
,39589	3,19452	3,99315	4,79178	5,59041	6,38904	7,18767
,60411	0,80548	1,00685	1,20822	1,40959	1,61096	1,81233
,33588	0,44784	0,55980	0,67176	0,78372	0,89568	1,00764

…g. = 2,17868.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
,19571	1,59428	1,99285	2,39142	2,78999	3,18856	3,58713
,00242	1,33656	1,67070	2,00484	2,33898	2,67312	3,00726
,07394	1,43192	1,78990	2,14788	2,50586	2,86384	3,22182

…g. = 1,91222.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,65111	2,20148	2,75185	3,30222	3,85259	4,40296	4,95333
,79962	1,06616	1,33270	1,59924	1,86578	2,13232	2,39886
,37107	0,49476	0,61845	0,74214	0,86583	0,98952	1,11321

…g. = 2,63744.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,32542	3,10056	3,87570	4,65084	5,42598	6,20112	6,97626
0,67458	0,89944	1,12430	1,34916	1,57402	1,79888	2,02374
,90966	1,21288	1,51610	1,81932	2,12254	2,42576	2,72898

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Mangansuperoxyd MnO_2	Sauerstoff O_2	0,36718	0,73436
Manganoxyduloxyd $MnO + Mn_2O_3$	Manganoxydul 3 MnO	0,93028	1,86056
Schwefels. Manganoxydul MnO, SO_3	Manganoxydul MnO	0,47073	0,94146
		Molybdän Mo = 596,1	
Molybdänoxydul MoO	Sauerstoff O	0,14366	0,28732
Molybdänoxyd MoO_2	Sauerstoff O_2	0,25123	0,50246
Molybdänsäure MoO_3	Sauerstoff O_3	0,33479	0,66958
		Natrium Na = 287,2	
Natron NaO	Sauerstoff O	0,25827	0,51654
Schwefelsaures Natron NaO, SO_3	Natron NaO	0,43643	0,87286
Kohlensaures Natron NaO, CO_2	Natron NaO	0,58473	1,16946
Chlornatrium NaCl	Natrium Na	0,39316	0,78632
	Natron NaO	0,53005	1,06010
		Nickel Ni = 369,3	
Nickeloxyd NiO	Nickel Ni	0,78692	1,57384
	Sauerstoff O	0,21308	0,42616
		Osmium Os = 1242,6	
Osmiumoxydul OsO	Osmium Os	0,92553	1,85106
Osmiumoxyd OsO_2	Osmium Os	0,86138	1,72276
Osmiumsäure OsO_4	Osmium Os	0,75649	1,51298
		Phosphor P = 400,0	
Phosphorsäure PO_5	Phosphor P	0,44444	0,88889
	Sauerstoff O_5	0,55556	1,11111
Phosphorsaure Baryterde $2 BaO, PO_5$	Phosphorsäure PO_5	0,31960	0,63920
Phosphorsaure Kalkerde $2 CaO, PO_5$	Phosphorsäure PO_5	0,56250	1,12500
Phosphors. Magnesia $2 MgO, PO_5$	Phosphorsäure PO_5	0,64204	1,28408
Phosphors. Eisenoxyd $2 Fe_2O_3, 3 PO_5$	Phosphorsäure $3 PO_5$	0,57448	1,14896
Phosphors. Silberoxyd $3 AgO, PO_5$	Phosphorsäure PO_5	0,17143	0,34286

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,10154	1,46872	1,83590	2,20308	2,57026	2,93744	3,30462
2,79084	3,72112	4,65140	5,58168	6,51196	7,44224	8,37252
1,41219	1,88292	2,35365	2,82438	3,29511	3,76584	4,23657

log. = 2,77531.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,43098	0,57464	0,71830	0,86196	1,00562	1,14928	1,29294
0,75369	1,00492	1,25615	1,50738	1,75861	2,00984	2,26107
1,00437	1,33916	1,67395	2,00874	2,34353	2,67832	3,01311

log. = 2,45818.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,77481	1,03308	1,29135	1,54962	1,80789	2,06616	2,32443
1,30929	1,74572	2,18215	2,61858	3,05501	3,49144	3,92787
1,75419	2,33892	2,92365	3,50838	4,09311	4,67784	5,26257
1,17948	1,57264	1,96580	2,35896	2,75212	3,14528	3,53844
1,59015	2,12020	2,65025	3,18030	3,71035	4,24040	4,77045

log. = 2,56737.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,36076	3,14768	3,93460	4,72152	5,50844	6,29536	7,08228
0,63924	0,85232	1,06540	1,27848	1,49156	1,70464	1,91772

log. = 3,09433.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,77659	3,70212	4,62765	5,55318	6,47871	7,40424	8,32977
2,58414	3,44552	4,30690	5,16828	6,02966	6,89104	7,75242
2,26947	3,02596	3,78245	4,53894	5,29543	6,05192	6,80841

log. = 2,60206.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,33333	1,77778	2,22222	2,66667	3,11110	3,55556	4,00000
1,66667	2,22222	2,77778	3,33334	3,88889	4,44444	5,00000
0,95880	1,27840	1,59800	1,91760	2,23720	2,55680	2,87640
1,68750	2,25000	2,81250	3,37500	3,93750	4,50000	5,06250
1,92612	2,56816	3,21020	3,85224	4,49428	5,13632	5,77836
1,72344	2,29792	2,87240	3,44688	4,02136	4,59584	5,17032
0,51429	0,68572	0,85715	1,02858	1,20000	1,37144	1,54287

Gefunden.	Gesucht.	1.	
Phosphs. Silberox. (neutr.) 2 AgO, PO_5	Phosphorsäure PO_5	0,23684	0,4
	Palladium Pd = 6		
Palladiumoxyd PdO_2	Palladium Pd	0,76891	1,5
Palladiumoxydul PdO	Palladium Pd	0,86937	1,7
Kaliumpalladiumchlorür PdCl, KCl	Palladium Pd	0,32603	0,6
	Platin Pt = 1		
Platinoxyd PtO_2	Platin Pt	0,86034	1,7
Platinoxydul PtO	Platin Pt	0,92494	1,8
Kaliumplatinchlorid $PtCl_2$, KCl	Platin Pt	0,40384	0,8
Ammoniumplatinchlorid $PtCl_2$, NH_4Cl	Platin Pt	0,44207	0,8
Platin Pt	Platinchlorid $PtCl_2$	1,71961	3,4
	Quecksilber Hg = 12		
Quecksilberoxyd HgO	Quecksilber Hg	0,92593	1,8
	Sauerstoff O	0,07407	0,1
Quecksilberoxydul Hg_2O	Sauerstoff O	0,03845	0,0
Quecksilberchlorür Hg_2Cl	Quecksilber Hg_2	0,84940	1,6
	Quecksilberoxydul Hg_2O	0,88337	1,7
Schwefelquecksilber HgS	Quecksilber Hg	0,86209	1,7
Quecksilber Hg_2	Quecksilberoxydul Hg_2O	1,04000	2,0
Quecksilber Hg	Quecksilberoxyd HgO	1,08000	2,1
	Rhodium R = 6		
Rhodiumoxydul RO	Rhodium R	0,86703	[illegible]
Rhodiumoxyd R_2O_3	Rhodium R_2	0,81297	[illegible]
	Schwefel S = 2		
Schwefelsäure SO_3	Sauerstoff O_3	0,60000	1,2
Schweflige Säure SO_2	Sauerstoff O_2	0,50000	1,0
Schwefelsaurer Baryt BaO, SO_3	Schwefel S	0,13717	0,2
	Schwefelsäure SO_3	0,34294	0,6

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,71052	0,94736	1,18420	1,42104	1,65788	1,89472	2,13156

Log. = 2,88808.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,30673	3,07564	3,84455	4,61346	5,38237	6,15128	6,92019
2,60811	3,47748	4,34685	5,21622	6,08559	6,95496	7,82433
0,97809	1,30412	1,63015	1,95618	2,28221	2,60824	2,93427

Log. = 3,09061.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,58102	3,44136	4,30170	5,16204	6,02238	6,88272	7,74306
2,77482	3,69976	4,62470	5,54964	6,47458	7,39952	8,32446
1,21152	1,61536	2,01920	2,42304	2,82688	3,23072	3,63456
1,32621	1,76828	2,21035	2,65242	3,09449	3,53656	3,97863
5,15883	6,87844	8,59805	10,31766	12,03727	13,75688	15,47649

Log. = 3,09691.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,77779	3,70372	4,62965	5,55558	6,48151	7,40744	8,33337
0,22221	0,29628	0,37035	0,44442	0,51849	0,59256	0,66663
0,11535	0,15380	0,19225	0,23070	0,26915	0,30760	0,34605
2,54820	3,39760	4,24700	5,09640	5,94580	6,79520	7,64460
2,65011	3,53348	4,41685	5,30022	6,18359	7,06696	7,95033
2,58627	3,44836	4,31045	5,17254	6,03463	6,89672	7,75881
3,12000	4,16000	5,20000	6,24000	7,28000	8,32000	9,36000
3,24000	4,32000	5,40000	6,48000	7,56000	8,64000	9,72000

Log. = 2,81424.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,60109	3,46812	4,33515	5,20218	6,06921	6,93624	7,80327
2,43891	3,25188	4,06485	4,87782	5,69079	6,50376	7,31673

Log. = 2,30103.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,80000	2,40000	3,00000	3,60000	4,20000	4,80000	5,40000
1,50000	2,00000	2,50000	3,00000	3,50000	4,00000	4,50000
0,41151	0,54868	0,68585	0,82302	0,96019	1,09736	1,23453
1,02882	1,37176	1,71470	2,05764	2,40058	2,74352	3,08646

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Schwefelsaure Kalkerde CaO, SO_3	Schwefelsäure SO_3	0,58825	1,17
Selen Se = 49			
Selensäure SeO_3	Sauerstoff O_3	0,37722	0,75
Selenige Säure SO_2	Sauerstoff O_2	0,28765	0,57
Silber Ag = 1			
Silberoxyd AgO	Sauerstoff O	0,06896	0,13
Chlorsilber $AgCl$	Silber Ag	0,75280	1,50
	Silberoxyd AgO	0,80856	1,61
Silber Ag	Silberoxyd AgO	1,07407	2,1
	Chlorsilber $AgCl$	1,32837	2,6
Silicium Si = 1			
Kieselsäure SiO_3	Sauerstoff O_2	0,52925	1,0
Stickstoff N = 1			
Ammoniumplatinchlorid $PtCl_2, NH_4Cl$	Stickstoff N	0,06279	0,
Platin Pt	Stickstoff N	0,14204	0,
Salpetersäure NO_5	Sauerstoff O_5	0,74074	1,
Salpetersaure Baryterde BaO, NO_5	Salpetersäure NO_5	0,41336	0,
Schwefelsaure Baryterde BaO, SO_3	Salpetersäure NO_5	0,46297	0,9
Cyan C_2N	Kohle C_2	0,46154	0,
Stickstoff N	Cyan C_2N	1,85720	3,
Cyansilber Ag, C_2N	Cyan C_2N	0,19403	0,
Cyansilber Ag, C_2N	Cyanwasserstoff C_2N, H	0,20149	0,
Strontium Sr =			
Strontian SrO	Sauerstoff O	0,15408	0,
Schwefelsaurer Strontian SrO, SO_3	Strontian SrO	0,56484	1,
Kohlensaurer Strontian SrO, CO_2	Strontian SrO	0,70238	1,
Tantal Ta = 1			
Tantaloxyd TaO	Sauerstoff O	0,08010	0,

	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
5	[illegible]	2,35300	2,94125	3,52950	4,11775	4,70600	5,29425

... log. = 2,69486.

	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
	1,13166	1,50888	1,88610	2,26332	2,64054	3,01776	3,39498
	[illegible],86295	1,15060	1,43825	1,72590	2,01355	2,30120	2,58885

... log. = 3,13033.

	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
	[illegible],20688	0,27584	0,34480	0,41376	0,48272	0,55168	0,62064
	[illegible],25840	3,01120	3,76400	4,51680	5,26960	6,02240	6,77520
	2,42568	3,23424	4,04280	4,85136	5,65992	6,46848	7,27704
	3,22221	4,29628	5,37035	6,44442	7,51849	8,59256	9,66663
	3,98511	5,31348	6,64185	7,97022	9,29859	10,62696	11,95533

... log. = 2,25017.

	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
	1,58775	2,11700	2,64625	3,17550	3,70475	4,23400	4,76325

... log. = 2,24303.

	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
	0,18837	0,25116	0,31395	0,37674	0,43953	0,50232	0,56511
	0,42612	0,56816	0,71020	0,85224	0,99428	1,13632	1,27836
	2,22222	2,96296	3,70370	4,44444	5,18518	5,92592	6,66667
	1,24008	1,65344	2,06680	2,48016	2,89352	3,30688	3,72024
	1,38891	1,85188	2,31485	2,77782	3,24079	3,70376	4,16673
	1,38462	1,84616	2,30770	2,76924	3,23078	3,69232	4,15386
	5,57160	7,42880	9,28600	11,14320	13,00040	14,85760	16,71480
	0,58209	0,77612	0,97015	1,16418	1,35821	1,55224	1,74627
	0,60447	0,80596	1,00745	1,20894	1,41043	1,61192	1,81341

... log. = 2,73957.

	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
	0,46224	0,61632	0,77040	0,92448	1,07856	1,23264	1,38672
	1,69452	2,25936	2,82420	3,38904	3,95388	4,51872	5,08356
	2,10714	2,80952	3,51190	4,21428	4,91666	5,61904	6,32142

... log. = 3,06009.

	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
	0,24030	0,32040	0,40050	0,48060	0,56070	0,64080	0,72090

Tabelle für die Berechnung der gesuch

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Tantalsäure Ta_2O_5	Sauerstoff O_5	0,11553	0,23
		Tellur Te = 80	
Tellurige Säure TeO_2	Tellur Te	0,80035	1,60
Tellursäure TeO_3	Tellur Te	0,72771	1,45
		Thorium Th = 7	
Thorerde ThO	Sauerstoff O	0,11850	0,2
		Titan Ti = 3	
Titansäure TiO_2	Sauerstoff O_2	0,39873	0,79
		Uran U =	
Uranoxydul UO	Sauerstoff O	0,11765	0,2
Uranoxyduloxyd UO, U_2O_3	Sauerstoff O_4	0,15094	0,3
Uranoxyd U_2O_3	Sauerstoff O_3	0,16667	0,3
		Vanadin V = 8	
Vanadinsuboxyd VO	Sauerstoff O	0,10450	0,2
Vanadinoxyd VO_2	Sauerstoff O_2	0,18923	0,3
Vanadinsäure VO_3	Sauerstoff O_3	0,25932	0,5
		Wasserstoff H =	
Wasser HO	Sauerstoff O	0,88889	1,7
	Wasserstoff H	0,11111	0,2
		Wismuth Bi = 26	
Wismuthoxyd BiO_3	Sauerstoff O_3	0,10132	0,2
		Wolfram W = 11	
Wolframoxyd WO_2	Sauerstoff O_2	0,14405	0,2
Wolframsäure WO_3	Sauerstoff O_3	0,20156	0,4

…	4.	5.	6.	7.	8.	9.
4659	0,46212	0,57765	0,69318	0,80871	0,92424	1,03977

= 2,90406.

9105	3,20140	4,00175	4,80210	5,60245	6,40280	7,20315
3313	2,91084	3,63855	4,36626	5,09397	5,82168	6,54939

= 2,87151.

5550	0,47400	0,59250	0,71100	0,82950	0,94800	1,06650

= 2,47943.

9619	1,59492	1,99365	2,39238	2,79111	3,18984	3,58857

= 2,87506.

5295	0,47060	0,58825	0,70590	0,82355	0,94120	1,05885
5282	0,60376	0,75470	0,90564	1,05658	1,20752	1,35846
0001	0,66668	0,83335	1,00002	1,16669	1,33336	1,50003

= 2,93293.

1350	0,41800	0,52250	0,62700	0,73150	0,83600	0,94050
5769	0,75692	0,94615	1,13538	1,32461	1,51384	1,70307
7796	1,03728	1,29660	1,55592	1,81524	2,07456	2,33388

= 1,09691.

5667	3,55556	4,44444	5,33333	6,22222	7,11111	8,00000
3333	0,44444	0,55556	0,66667	0,77778	0,88889	1,00000

= 3,42501.

396	0,40528	0,50660	0,60792	0,70924	0,81056	0,91188

= 3,07496.

215	0,57620	0,72025	0,86430	1,00835	1,15240	1,29645
468	0,80624	1,00780	1,20936	1,41092	1,61248	1,81404

Tabelle für die Berechnung der gesuchten

Zink Zn = 406,6

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Zinkoxyd ZnO	Zink Zn	0,80261	1,60522

Zinn Sn = 735,3

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Zinnoxydul SnO	Zinn Sn	0,88028	1,76056
Zinnoxyd SnO_2	Zinn Sn	0,78616	1,57232
Schwefelzinn SnS_2	Zinn Sn	0,64767	1,29534

= 2,60916.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0783	3,21044	4,01305	4,81566	5,61827	6,42088	7,22349

= 2,86646.

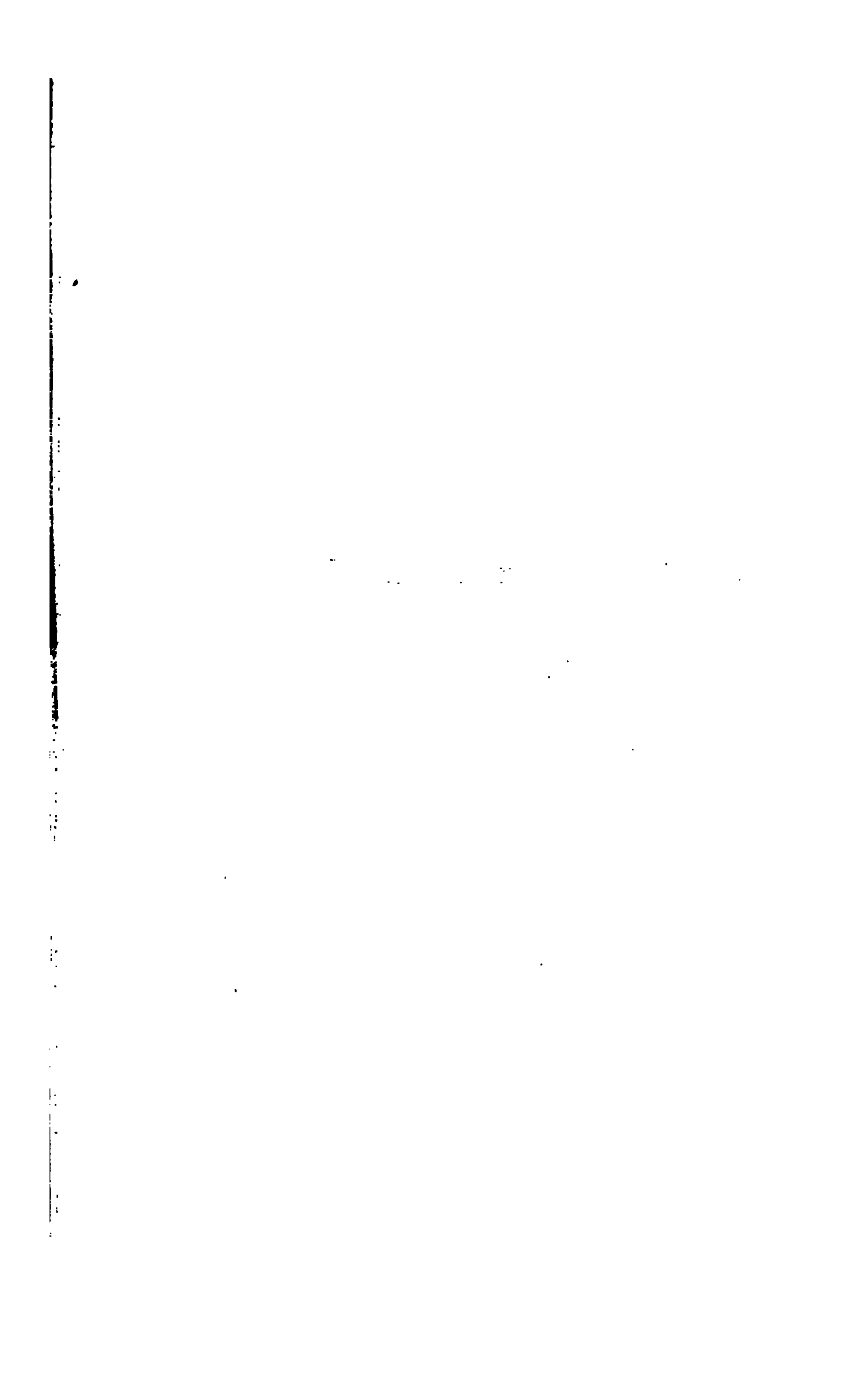
1084	3,52112	4,40140	5,28168	6,16196	7,04224	7,92252
5843	3,14464	3,93080	4,71696	5,50312	6,28928	7,07544
1301	2,59068	3,23835	3,88602	4,53369	5,18136	5,82903

II.

Erläuterungen und Bemerkungen

für den

Gebrauch der vorstehenden Tafeln.



Tafel I und II.

Aequivalente der einfachen Stoffe mit ihren Logarithmen. I. O = 100. II. H = 1.

Die englischen Chemiker sind es, bis auf wenige Ausnahmen, allein, welche sich der chemischen Aequivalentzahlen bedienen, bei denen H = 1 gesetzt ist. Die Zahlen werden dadurch kleiner und angenehmer zu handhaben, namentlich wo es sich so trifft, dass das Aequivalent eines Stoffes durch ein einfaches Multiplum des Wasserstoffes ausgedrückt ist. Diese kleineren Zahlen prägen sich leichter dem Gedächtnisse ein und möchten in dieser Beziehung wohl einigen Vorzug verdienen. Aus diesem Grunde habe ich in Tafel II die Aequivalente auf H = 1 reducirt aufgeführt. Da wir jedoch in Deutschland gewöhnlich die von Berzelius eingeführten Aequivalente, auf O = 100 berechnet, zu benutzen pflegen, so habe ich dieselben in den vorstehenden Tafeln beibehalten, um so mehr, da die mit so viel Vortheil angewendete logarithmische Berechnung durch die eine oder andere Annahme nicht mehr oder weniger erleichtert wird.

Auf die Benutzung der Logarithmen habe ich besondere Rücksicht genommen und nur für Diejenigen, welche in diesen Berechnungen nicht geübt sein sollten, die gewöhnlich angewendeten Hülfstafeln beigefügt.

Was die Aequivalentzahlen selbst betrifft, so habe ich meist die von Berzelius in der neuesten Auflage seines Lehrbuches mitgetheilten angenommen.

Die Zahlen, welche von Erdmann und mir bestimmt sind, habe ich mit den *bequemen* Abrundungen, welche auf das Resultat der Berechnungen niemals von einem nur einigermaassen bedeutenden Einfluss sein *können*, benutzt. Ich bemerke hier

nur noch, dass es *unmöglich* ist, durch den Versuch zu entscheiden, ob z. B. das Aequivalent des Eisens 350 oder 350,1 sei; man wird es daher der Bequemlichkeit zu Gute halten, wenn ich die erstere Zahl gewählt habe.

Zu den von Erdmann und mir bestimmten Zahlen gehören: 1. Kohlenstoff, 2. Wasserstoff, 3. Calcium, 4. Eisen, 5. Kupfer, 6. Schwefel, 7. Quecksilber. Wo bei diesen die Abkürzung um eine, durch den Versuch nicht mehr zu entscheidende Grösse ein einfaches Multiplum mit dem Wasserstoffäquivalente gewährte, habe ich dieselbe angenommen, so bei dem Quecksilber; bei dem Schwefel, Calcium, Eisen.

Die von Marignac bestimmten Aequivalente des Kaliums, Chlors, Broms, Jods und Silbers habe ich mit sehr geringen Aenderungen angenommen; so setzte ich das Brom anstatt 999,63, wie es Marignac fand, auf 1000. Das Silber statt 1349 auf 1350. Die Versuche, welche Erdmann und ich über die Aequivalente der genannten Stoffe ausgeführt haben, stimmen nicht vollständig mit den von Marignac gefundenen Zahlen; die Differenzen sind indessen zu gering, um einen wesentlichen Einfluss auf die allgemeinen Resultate auszuüben.

Pelouze hat die Aequivalente des Arseniks, Baryums, Natriums, Phosphors, Siliciums, Stickstoffs, Strontiums bestimmt. Er ging hierbei von den Zahlen aus, welche Marignac für Silber, Chlor und Kalium zu Grunde legte. Ich bin ihm in diesen Zahlen gefolgt, indem kleine Aenderungen, die ich vornahm, mehr mit den von mir ausgeführten Versuchen stimmen, von welchen ich nächstens ausführliche Mittheilungen machen werde. Für das Aequivalent des Chroms habe ich das von Berlin, für das des Zinks das von Axel Erdmann gefundene, für das des Urans das von Péligot aufgestellte angenommen; für das Magnesium das von Th. Scheerer gefundene*). Die übrigen sind die von Berzelius a. a. O. mitgetheilten. Da bei der Berechnung der letzteren Berzelius andere Zahlen zu Grunde legte, als ich hier angenommen, z. B. $SO_3 = 500,2$ statt 500, so müsste sich darnach auch eine Anzahl jener Angaben ändern. Ich habe diese Aenderung unterlassen, weil ich fürchtete, durch diese Berechnung

*) Nach neuern Versuchen hat Scheerer das Aequivalent des Magnesiums zu 251,33 bestimmt. Poggend. Ann. LXX, 409.

der Wahrheit nicht näher zu kommen. Es müssen statt der neuen Berechnungen neue Versuche gemacht werden; bei der Berechnung dieser wird man dann natürlich nur die als sicher feststehenden Zahlen benutzen dürfen.

Die Zusammensetzung der Kieselsäure glaube ich der der Kohlensäure analog annehmen zu müssen, $= SiO_2$; ich setze daher das Aequivalent von Si = 177,9 nach Pelouze's Versuchen; setzt man sie $= SiO_3$, so ist Si = 266,5; log. = 2,42569, oder H = 1: Si = 21,32; log. = 1,32878. Mit etwas geringerer Wahrscheinlichkeit könnte die Borsäure $= BO_2$ gesetzt werden; dann wird B = 90,8 oder 17,26.

Ich habe zu diesen Tabellen, deren Einrichtung zu einfach ist, um irgend einer Erläuterung zu bedürfen, nur noch zu bemerken, dass die mit einem * bezeichneten Stoffe in Beziehung auf Aequivalent und Atomgewicht eine Verschiedenheit zeigen; wenn man sie durch zwei dividirt, so erhält man das Atomgewicht; bei den andern Stoffen stimmt das sogenannte Atomgewicht mit dem Aequivalent überein.

Tafel III.

Multipla der Aequivalente der bei den organischen Analysen vorkommenden Elemente und Basen, mit den Logarithmen.

Diese Tafeln enthalten die Multipla der Aequivalente des Kohlenstoffes, Wasserstoffes, Stickstoffes, Schwefels, Phosphors, Chlors, Jods, Broms, Arseniks, der Oxyde des Ammoniums, Baryums, Bleies, Kaliums, Calciums, Kupfers, Natriums, Silbers, Wasserstoffs und des Zinks in der Ausdehnung, wie diese etwa in den organischen Verbindungen vorkommen können. Die Benutzung derselben ist einfach und leicht ersichtlich.

Bei der Berechnung der procentischen Zusammensetzung einer Verbindung, die aus mehreren Elementen besteht, kommen diese Tafeln mit ihren Logarithmen zunächst in Anwendung. Eben so erleichtern sie die Entwickelung der Formeln für die chemischen Verbindungen aus den durch die Analysen gefundenen Werthen.

Die Benutzung der Tafeln selbst erfordert keine Auseinandersetzung.

Tafel IV und V.

Zusammensetzung der bei den organischen Analysen am häufigsten vorkommenden Verbindungen.

IV. Logarithmisch berechnet. V. Für 1—9 Theile berechnet.

Die erste Tafel ist für die logarithmische Anwendung bei der Berechnung der bei den organischen Analysen sich findenden Werthe bestimmt. In der ersten Spalte ist die Verbindung bezeichnet, welche unmittelbar gefunden ist, in der zweiten der Stoff, dessen Menge abgeleitet werden soll; in der dritten Spalte ist die Menge desselben angegeben, welche 100 Th. des ersten gefundenen Stoffes entspricht, und in der vierten endlich der Logarithmus dieser Zahl.

Man schlägt den Logarithmus der gefundenen Menge auf, addirt den Logarithmus des gesuchten Stoffes hinzu, vermindert die Kennziffer um 2 und sucht den Numerus in den log. Tafeln auf. Dieser giebt die Quantität der gesuchten Substanz. Von dem Logarithmus desselben zieht man den Logarithmus der zur Analyse angewendeten Menge ab, addirt 2 hinzu und bekommt auf diese Weise die Menge des gesuchten Stoffes in 100 Th. der analysirten Substanz.

Gewöhnlich kann man das Aufschlagen des zuerst gefundenen Logarithmus und die erste Verminderung um 2 ersparen, braucht dann auch natürlich nicht nachher 2 hinzu zu addiren.

Beispiel. 0,426 Grm. krystallisirter indigsaurer Baryt gaben, mit Schwefelsäure zerlegt, 0,166 Grm. SO_3BaO.

$$
\begin{array}{rrl}
\text{log. } 0{,}166 = & 0{,}22010 - 1 & \\
+ & 1{,}81761 & \\
\hline
& 1{,}03771 & \\
- & 2{,}00000 & \\
\hline
& 0{,}03771 - 1 & \text{Num.} = 0{,}10907 \text{ Baryt} \\
-\ \text{log. } 0{,}426 = & 0{,}62940 - 1 & \\
\hline
& 0{,}40831 - 1 & \\
+ & 2{,}00000 & \\
\hline
& 1{,}40831 & \text{Num.} = 25{,}604\,^0/_0 \text{ Baryt.}
\end{array}
$$

Bei einiger Uebung erlangt man leicht die Fertigkeit, die

Rechnungen auszuführen, ohne die Kennziffern hinzuzufügen, wodurch dann die Rechnung ein wenig abgekürzt wird.

Beispiel. 0,3465 Grm. indigsaures Silberoxyd gaben 0,1275 Grm. Silber.

$$
\begin{array}{rl}
\log.\ 0{,}1275 = & ,10551 \\
+ & ,03103 \\
\hline
 & ,13654 \text{ Num.} = 0{,}13694 \\
- \log.\ 0{,}3465 = & ,53970 \\
\hline
 & ,59684 \text{ Num.} = 39{,}524\% \text{ AgO.}
\end{array}
$$

Diese Art der Rechnung ist ebenfalls sehr bequem für die Berechnung der Kohlen- und Wasserstoffbestimmung.

Beispiel. 0,496 pikrinsaures Ammoniumoxyd gaben

0,531 Grm. CO_2, 0,111 Grm. Aq.

$$
\begin{array}{rl}
\log.\ 0{,}531 = & ,72509 \\
+ & ,43573 \\
\hline
 & ,16082 \\
- \log.\ 0{,}496 = & ,69548 \\
\hline
 & ,46534 \text{ Num.} = 29{,}197\% \text{ C.} \\
\log.\ 0{,}111 = & ,04532 \\
+ & ,04575 \\
\hline
 & ,09107 \\
- & ,69548 \\
\hline
 & ,39559 \text{ Num.} = 2{,}486\% \text{ H.}
\end{array}
$$

Die zweite Tafel, welche auf einem Separatabdruck noch ein Mal beigefügt ist, enthält dieselben Elemente, nur für Diejenigen, welche nicht logarithmisch zu rechnen gewohnt sind, in der Rechnung ausgeführt, wie diess gewöhnlich bei derartigen Tabellen der Fall ist. Die Benutzung der Tabelle ist sehr einfach.

Die erste Spalte enthält die Namen der Verbindungen, welche am häufigsten bei den organischen Analysen auftreten können; die zweite Spalte zeigt die entsprechende Formel, die dritte die aufgesuchte Substanz und die vierte die zu dieser gehörige Formel.

Die darauf folgenden neun Spalten geben die Menge der *gesuchten* Substanz an, welche der gefundenen in 1, 2, 3 — 9 Theilen entspricht.

Die Berechnung wird auf folgende Weise ausgeführt:

In den Tafeln ist angegeben, eine wie grosse Menge der ge-

suchten Substanz 1,00000; 2,00000; 3,00000 — 9,00000 Theilen der gefundenen entsprechen.

Hat man also 2 Grm. einer Verbindung gefunden, so hat man in der Tabelle unmittelbar die Angabe, wie viel der gesuchten Substanz dem entspricht; hat man 20 Grm. gefunden, so hat man nur das Komma eine Stelle nach rechts zu rücken; hat man hingegen 0,2 Grm. gefunden, so rückt das Komma eine Stelle nach links, bei 0,02 zwei Stellen, bei 0,002 um drei Stellen nach links u. s. f.

Beispiel. Man fand 4 Grm. schwefelsaures Natron,
dem entsprechen 1,74572 Grm. Natron.
Man fand 40 Grm. NaO, SO_3,
dem entsprechen 17,4572 Grm. NaO.
Man fand 0,4 Grm. NaO, SO_3,
dem entsprechen 0,1745 Grm. NaO.

Hat man nun mehrere Zahlen in dem gefundenen Werthe, wie diess natürlich gewöhnlich vorkommt, so schreibt man für jede der Zahlen den entsprechenden Werth untereinander, indem man das Komma für jede folgende Zahl immer um eine Stelle mehr nach links rücken lässt, und addirt dann die Werthe zusammen. Dabei kann man die Addition abkürzen, indem man nicht mehr als immer fünf Stellen hinter dem Komma anwendet und auf der rechten Seite so viel Ziffern streicht, als man auf der linken Seite Nullen hinzufügt.

Beispiel. Es sind gefunden 1,2357 Grm. Chlorsilber. Wie viel Chlor ist in demselben enthalten?

In	1,0000 AgCl	sind	0,24720	Cl,
in	0,2000 „	„	0,049440	
in	0,0300 „	„	0,0074160	
in	0,0050 „	„	0,00123600	
in	0,0007 „	„	0,000148320	
			0,305440320,	

wobei man die letzten vier Stellen unbeschadet der Genauigkeit fortlassen kann.

Zuweilen kann man sich, bei noch nicht erlangter Uebung, darin täuschen, dass man eine Stelle zu weit einrückt, wenn die vorhergehende Stelle nur einen reinen Decimalbruch, die folgende hingegen einen unreinen Bruch zeigte; dann muss man freilich zwar das Komma verändern, nichts desto weniger kommt die

erste Zahl der folgenden Reihe unter die erste der vorhergehenden. Befürchtet man eine Täuschung, welche namentlich eintreten kann, wenn in den erhaltenen und zu berechnenden Zahlen Nullen auftreten, so thut man wohl, alle Ziffern auszuschreiben und darauf zu achten, dass jede tiefer stehende Reihe eine Ziffer mehr nach rechts hin hat.

Beispiel. Es sind erhalten 2,8032 Grm. Platin, wie viel Stickstoff sind diesem entsprechend?

2,0000 Pt sind = 0,28408 N,
0,8000 „ „ = 0,113632
0,0000 „ „ = 0,0000000
0,0030 „ „ = 0,00042612
0,0002 „ „ = 0,000028408
0,39815 N.

Tafel VI.

Specifisches und absolutes Gewicht von atmosphärischer Luft, CO_2, O, N und H.

Die erste Abtheilung der Tafel VI dient dazu, um aus dem auf 0° und 760^Mm reducirten Gasvolumen das Gewicht desselben zu berechnen. Es sind hierbei nur diejenigen Gase aufgenommen, welche bei den gewöhnlichen Versuchen vorkommen.

Da die Tafel ganz eben so wie die vorhergehenden benutzt wird, so braucht darüber nichts gesagt zu werden. Die hinzugefügten Logarithmen der specifischen Gewichte und der absoluten erleichtern die Rechnung sehr.

Hat man z. B. gefunden 159 Cb.C. Sauerstoff, bei 0° und 760^{Mm} gemessen, so findet man das Gewicht:

$$\begin{array}{rl} \log. \ 159 & = 2,20139 \\ + \log. \ 1,4367 & = 0,15736 \\ & \overline{2,35875} \\ & -3 \\ & \overline{0,35875-1} \ \text{Num.} = 0,22843 \ \text{Grm.} \end{array}$$

Die — 3 muss angewendet werden, weil 1,4367 das Gewicht von 1000 Cb.C. Sauerstoff ist, wir jedoch die 159 nur mit dem Gewicht von 1 Cb.C. Sauerstoff m ultipliciren dürfen, die Zahl also mit 1000 dividiren, oder logarithmisch um 3,0 vermindern müssen.

Die Berechnung, welchen Raum ein Gewicht Gas einnimmt, ist zuweilen sehr anwendbar. Man will z. B. wissen, ein wie grosses Volumen Sauerstoff man aus 10 Grammen chlorsaurem Kali erhält.

Das chlorsaure Kali besteht aus:

K 488,9
Cl 443,3
O 600,0
1532,2.

log. 600 = 2,77815
— log. 1532,2 = 3,18531
0,59284 — 1
+ 2
1,59284 Num. = 39,160.

10 Grammen enthalten also 3,916 Grm. 1 Gramm Sauerstoff nimmt den Raum von 696,04 Cb.C. ein, also jene Menge 3,916 Mal so viel oder logarithmisch berechnet:

log. 3,916 = 0,59284
log. 696,04 = 2,84263
3,43547 Num. = 2725,7 Cb.C.

Ist die Temperatur nicht 0°, sondern 15°, so multiplicirt man die Zahl mit der bei 15° stehenden aus Tabelle VIII, also 1,0549, oder logarithmisch:

log. 2725,7 = 3,43547
+ log. 1,0549 = 0,02321
3,45868 Num. = 2875,3 Cb.C.

War der Barometerstand nicht 760^{Mm}, und man will den Druck gleichfalls mit in Rechnung bringen, so multiplicirt man mit dem Barometerstande 760 und dividirt durch den beobachteten, z. B. 750, also logarithmisch:

log. 2875,3 = 3,45868
+ log. 760 = 2,88081
6,33949
— log. 750 = 2,87506
3,46443 Num. = 2913,6.

Zu der Reduction wegen des Barometerstandes kann man sich auch Tafel XII, 4 bedienen, jedoch indem man die Zeichen *umkehrt*. Während die Zahlen in der Tafel subtractiv sind, wenn

die Barometerstände *unter* 760 sind, und additiv, wenn sie über 760 sind, so muss man die Werthe bei der hier vorkommenden (entgegengesetzten) Berechnung umkehren.

Tafel VII.
Ausdehnungscoëfficient der verschiedenen Gasarten zwischen 0° und 100°.

Die Tafel wird nur Anwendung bei sehr genauen Versuchen finden; meist kann man den Ausdehnungscoëfficienten 0,00366 auch für die übrigen Gase annehmen. Will man die Ausdehnungscoëfficienten der verschiedenen Gase benutzen, so hat man dieselben mit der in Rechnung kommenden Temperatur zu multipliciren und mit 1 zu vermehren, und mit der so gewonnenen Zahl wie gewöhnlich zu verfahren.

Es sind z. B. 225 Cb.C. Kohlensäure bei 25° C. gemessen, und das Volumen soll auf 0° reducirt werden.

$$0{,}003719 \,.\, 25 = 0{,}092975 + 1 = 1{,}092975$$

$$\frac{225}{1{,}092975} = 205{,}86$$

$$\begin{aligned} \log.\ 225 &= 2{,}3521825 \\ -\ \log.\ 1{,}092975 &= 0{,}0386101 \\ \hline & \ \ 2{,}3135724 \quad \text{Num.} = 205{,}86. \end{aligned}$$

Wendet man den Ausdehnungscoëfficienten der Luft an, so erhält man:

$$\begin{aligned} \log.\ 225 &= 2{,}35218 \\ -\ \log.\ 1{,}09150 &= 0{,}03802 \\ \hline & \ \ 2{,}31416 \quad \text{Num.} = 206{,}14. \end{aligned}$$

Die Differenz von 0,3 Cb.C. ist zu klein, um bei den gewöhnlichen Versuchen von Einfluss zu sein, jedoch bedeutend genug, um bei sehr genauen nicht vernachlässigt werden zu dürfen.

Tafel VIII.
Volumen von 1,00000 Cb.C. Luft zwischen 0° und 30° C.

Diese Tafel wird besonders benutzt, um das Volumen eines Gases, bei einer höheren Temperatur als 0° gemessen, auf diese zu reduciren. Die Anleitung dazu findet man in dem Cap. *Reduction eines gemessenen Gasvolumens auf* 0° etc.

Tafel IX.
Umwandlung der Pariser Zolle und Linien in Millimeter.

Diese Tabelle ist aus dem *Annuaire du Bureau des Longitudes* aufgenommen. Die Einrichtung bedarf keiner Erläuterung.

X. Tafel der Spannkräfte des Wasserdampfes.

Diese nach der von Magnus gegebenen Formel von demselben berechnete Tafel wird für den chemischen Gebrauch namentlich bei der Reduction der feucht gemessenen Gase auf die Normal-Bedingungen der Temperatur und des Drucks benutzt. Ihre Anwendung ist erläutert in dem Cap. *Reduction eines gemessenen Gasvolumens auf* 0° *etc.*, s. d.

XII. Tafeln für die Bestimmung des specifischen Gewichts der Dämpfe.

1. *Tafel für die Ausdehnung der Gase für die hunderttheilige Scala. Coëfficient* $\delta = 0{,}003665$ *für jeden Grad der hunderttheiligen Scala.*

Die Tafel ist besonders bestimmt zum Gebrauche bei der Berechnung des specifischen Gewichts der Dämpfe; da diese logarithmisch ausgeführt wird, so ist sie auch nur logarithmisch berechnet. Die Einrichtung ist von selbst einleuchtend, wie auch

2. *Tafel für die Ausdehnung des Glases.*

Beider Benutzung s. im Cap. *Berechnung des specifischen Gewichts der Dämpfe.*

3. *Gewicht eines Cb.C. Luft in Grammen zwischen* 0° *und* 30°.

Das Gewicht eines Cb.C. Luft bei 0° und 760^{Mm} ist zu 0,0012995 Grm. angenommen, nach den Versuchen von Dumas und Boussingault; die Tafel kommt in Anwendung bei der *Berechnung des specifischen Gewichts der Dämpfe* und der *Reduction auf den luftleeren Raum.*

4. *Berichtigung des Luftvolumens wegen des Barometerstandes.*

Das Gewicht der Luft ist für den Druck 760^{Mm} berechnet; die Aenderung des Barometerstandes bringt natürlich auch eine

Aenderung im Gewichte hervor. Kommt es darauf an, das gemessene Volumen auf 760^{Mm} zu reduciren, so wird das Volumen mit $\frac{B}{760}$ multiplicirt, worin B den beobachteten Barometerstand bedeutet. Ist B grösser als 760, so ist der Bruch natürlich ein unächter, grösser als 1; und ist B kleiner als 760, so ist der Bruch ein ächter. Es folgt, dass im ersten Falle log. $\frac{B}{760}$ positiv, im zweiten Falle negativ sein wird. Die Tafel giebt zur Erleichterung log. $\frac{B}{760}$ an für B = 700 — 790. Der Druck 700 wird zwar am Barometer nicht vorkommen, jedoch kann leicht das Gas unter demselben stehen, wenn das Niveau der Sperrflüssigkeit im Innern der Messröhre höher steht als ausserhalb.

Die Anwendung der Tafel findet man in den Cap. *Berechnung des specifischen Gewichts der Dämpfe* und *Reduction auf den luftleeren Raum.*

5. *Vergleichung der Grade des Quecksilber- und Luftthermometers.*

Für die gewöhnlichen Beobachtungen reichen die unmittelbaren Bestimmungen mit dem Quecksilberthermometer aus; da jedoch, namentlich über 100°, die Ausdehnung des Quecksilbers nicht proportional der Wärme ist, so muss man das Quecksilberthermometer auf das Luftthermometer reduciren, dessen unmittelbare Angaben man den Temperaturen entsprechend annehmen kann. Nach den Beobachtungen von Magnus, welche sehr nahe mit denen von Dulong und Petit übereinstimmen, ist bei hohen Temperaturen eine nicht unbedeutende Correction anzubringen, welche namentlich bei der Bestimmung des specifischen Gewichts der Dämpfe muss berücksichtigt werden.

6. *Tafel für die Reduction des in Millimeter getheilten Barometers auf* 0°.

Die Reduction des Barometerstandes auf 0° muss, da bei höheren oder niederen Graden Maassstab und Quecksilber nicht die wahre Länge und normale Dichtigkeit haben, bei genauen Messungen nicht unterlassen werden. Der Gebrauch der Tafel ist von selbst ersichtlich. Liegt der Barometerstand zwischen den zehn Millimetern, welche in der Tafel verzeichnet sind, so kann man, wenn derselbe über fünf Millimeter ist, die volle höhere Zahl nehmen, unter fünf Millimetern die volle niedrigere.

Beispiel. Hat man den Barometerstand 746^{Mm} bei 15° abgelesen, so hat man 1,81^{Mm} abzuziehen, also 744,19^{Mm}; ganz genau nur 1,802^{Mm}.

7. Tabelle über die Dichtigkeit der Dämpfe.

Es sind in dieser die wichtigsten organischen und unorganischen flüchtigen Verbindungen aufgenommen worden. Die erste Spalte enthält die Nummer der Stoffe, die zweite die Formel der Zusammensetzung und dahinter die Condensation; darauf folgen die berechnete und die beobachtete Dichtigkeit, die Beobachter, Siedepunct und specifisches Gewicht der Stoffe im festen und flüssigen Zustande. In den Formeln sind die Aequivalente dargestellt, daher nicht unmittelbar die Zahlen derselben die Volumina der Dämpfe der Elemente anzeigen, diese müssen vielmehr bei H, Cl, Br, J, Fl, N mit 2 multiplicirt werden. Der neben der Formel stehende Bruch bedeutet die Division, welche auf die Summen der specifischen Gewichte der Elemente angewendet werden muss, um die berechnete Dichtigkeit mit der beobachteten zusammenfallen zu lassen. Weitere Hypothesen über die Condensation der Verbindungen sind nicht ausgeführt und jedesmal die Elemente in der unmittelbaren Summirung angewendet.

Reduction eines gemessenen Gasvolumens auf 0° und den normalen Barometerstand (760^{Mm}) und Berechnung seines Gewichtes.

Mit Benutzung von Tafel V, VI, VII, VIII, IX, X, XII, 4, XII, 6.

Hat man irgend ein Gasvolumen gemessen, um daraus ein analytisches Resultat zu ziehen, so muss man es zur bequemern Berechnung auf normale Verhältnisse reduciren. Die absoluten Gewichte der Gasvolumina sind angegeben für Verhältnisse, unter denen sich dieselben sehr selten befinden, nämlich für 0° und 760^{Mm} Barometerstand; auf diese sind die untern anderem Druck und bei anderer Temperatur sich befindenden Gase zu berechnen. Man könnte auch umgekehrt verfahren, doch nicht mit so grosser Bequemlichkeit.

Nur in den nicht häufigen Fällen, wo man das relative Verhältniss verschiedener Gasarten zu bestimmen hat, kann man, wenn die Bestimmung so schnell erfolgt, dass die äusseren Verhältnisse sich inzwischen nicht ändern, die Volumina unmittelbar *ablesen.* So z. B. bei der Bestimmung der relativen Menge von

Stickstoff und Kohlensäure, welche durch eine organische Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, entwickelt wird; bei der Bestimmung des Volumens an Kohlensäure und Kohlenoxydgas, welches durch Glühen von oxalsauren Salzen gebildet wird, u. s. w.

Um die Reductionen auszuführen, hat man Folgendes zu beachten:

Der Barometerstand wird in Millimetern abgelesen; zuweilen benutzt man Barometer, deren Scalen in Pariser Zolle und Linien getheilt sind; rheinländische, englische und Wiener Maasse kommen kaum bei uns vor; für die Umwandlung der Pariser Linien in Millimeter dient die Tafel IX *). Ihre Einrichtung bedarf keiner Erläuterung. Ist die Umwandlung geschehen, so wird vermittelst Tafel XII, 6 der Barometerstand auf 0° reducirt, und zwar nach dem Thermometer, welches sich in dem messingenen Maassstabe befindet **).

Die Temperatur wird, wie bei allen wissenschaftlichen Angaben, in Centesimalgraden gemacht. Ist das Thermometer nach Réaumür oder Fahrenheit getheilt, so findet man nach Tafel XI die entsprechenden Celsius'schen Grade.

Die Eintheilung der Maassröhren ist ganz gewöhnlich in Cubikcentimetern ausgeführt; sind es englische, rheinländische oder Pariser Cubikzolle, so dient Tafel XIV dazu, sie in Cubikcentimeter umzuwandeln.

Gewöhnlich ist die Graduirung der Röhren bei 15°—18° vorgenommen; ist die Temperatur, bei der man sie benutzt, eine andere, so müsste man eigentlich eine Berechnung nach dem Ausdehnungscoëfficienten des Glases vornehmen; da die Temperaturschwankungen, innerhalb welcher die Versuche ausgeführt zu werden pflegen, meist innerhalb 10° — 12° liegen, so würden die dadurch herbeigeführten Veränderungen zu unbedeutend sein, um eine Berücksichtigung zu verdienen.

Die Aufgabe ist nun, das Volumen *V*, welches unter verschiedenen Umständen gemessen ist, auf den Druck von 760^{Mm} und die Temperatur von 0° zu reduciren.

---

*) Sie ist dem *Annuaire du Bureau des longitudes. Paris,* entnommen.

**) Diese Tafel rührt aus Schumacher's Werke: „Ueber die Berechnung der bei Wägungen vorkommenden Reductionen. Hamburg 1838" her.

1. *Reduction auf die Temperatur* 0°.

Die Gasarten dehnen sich zwischen 0° und 100° sehr nahe gleichmässig und entsprechend der Temperatur aus. Tafel VII zeigt uns zwar die verschiedenen Ausdehnungscoëfficienten der verschiedenen Gasarten, doch ist der Fehler nur unbedeutend, wenn wir den Ausdehnungscoëfficienten $\delta = 0{,}003665$ für jeden Grad der Celsius'schen Scala setzen. Es ist der der atmosphärischen Luft.

Ein Volumen von 0° = 1,000000 Maassen würde daher bei
1° = 1,003665 Maasse einnehmen, bei
10° = 1,036650 „ „ „
100° = 1,366500 „ „ „
150° = 1,549750 „ „ u. s. f.,

oder, setzen wir die Temperatur = t, bei

$$t^{\circ} = 1{,}000000 + t \, . \, 0{,}003665.$$

Es verhält sich also ein bei der Temperatur t gemessenes Volumen = V zu dem Volumen, welches es bei 0° einnehmen würde, welches mit V' bezeichnet werden soll, wie (1,000000 + t. 0,003665) : 1,000000.

Die Reduction geschieht also einfach nach der Formel:

$$\frac{V}{1 + \delta\, t} = V'.$$

Die Rechnung geschieht am leichtesten und schnellsten logarithmisch; also

$$\log. V - \log. (1 + \delta\, t) = \log. V'.$$

Die Werthe von $1 + \delta\, t$ sind für 0° — 30° in Tafel VIII berechnet und die Logarithmen beigefügt.

Beispiel. 126,5 Cub. Cent. Gas, bei 25° C. gemessen, geben bei 0°:

$$\frac{126{,}5}{1{,}091625} = 115{,}88$$

$$\begin{array}{rl} \log. 126{,}5 & = 2{,}10209 \\ - \log. 1{,}09162 & = 0{,}03807 \\ \hline & 2{,}06402 \text{ Num.} = 115{,}88. \end{array}$$

Man kann die Rechnung, wenn man keine Tafeln zur Hand hat, sehr leicht nach folgender einfachen Formel, die man leicht *behalten* kann, ausführen:

$$V : V' = 273 + t : 273, \text{ oder:}$$

$$\frac{V \,.\, 273}{273 + t} = V'.$$

Beispiel. 86 Cb.C., bei 17° gemessen, geben bei 0°

$$\frac{86 \,.\, 273}{273 + 17} = 80{,}95.$$

Zuweilen kommt es vor, dass man die Gasvolumina nicht auf ', sondern auf eine andere Temperatur zu reduciren hat; diess t z. B. der Fall bei eudiometrischen Versuchen, bei denen die peration hinreichend lange Zeit dauert, so dass eine Veränderung er Temperatur des Zimmers eintreten kann, oder bei Versuchen er oben erwähnten Art, wo es nur darauf ankommt, das relative erhältniss anderer Gasarten als des Stickstoffs und Sauerstoffs ı bestimmen.

Die erste Messung von V (dem Gasgemenge) geschah bei er Temperatur t; es ist sodann eine Quantität v absorbirt worden, so dass $V - v$ übrig blieb, gemessen bei der Temperatur t'. m eine richtige Messung der absorbirten Gasmenge vornehmen u können, ist es nöthig, das erstgemessene Volumen V auf die päter beobachtete Temperatur t', oder das später gemessene olumen $V - v$ auf die erstbeobachtete Temperatur t zu reduciren.

Die Reduction geschieht einfach nach folgender Gleichung:

$$1 + \delta t : 1 + \delta t' = V : V',$$

der:

$$V' = \frac{V.(1 + \delta t')}{1 + \delta t}.$$

Beispiel. 120 Cub. Cent. eines Gemenges von Kohlensäure nd Kohlenoxydgas sind bei 20° gemessen. Durch Kali werden avon 61 Cb.C. Kohlensäure absorbirt, so dass 59 Cb.C. Kohlenxydgas zurückbleiben, welche jedoch bei 17° C. gemessen sind.

Diese Volumina sind nicht unmittelbar vergleichbar, da die 'emperaturen, bei denen die Messungen vorgenommen wurden, ngleich waren.

Man reducirt am besten die 120 Cb.C. von 20° auf 17°; so aben wir, um diess auszuführen, zu setzen:

$$1 + \delta\, 20 : 1 + \delta\, 17 = 120 : x, \text{ oder}$$
$$1{,}07330 : 1{,}06230 = 120 : x, \text{ also}$$
$$x = 118{,}7;$$

s sind also, bei gleichen Verhältnissen von 118,7Cb.C. Kohlenäure und Kohlenoxydgas 59,7 Cb.C. verschwunden.

Man hätte auch den Rückstand von 59 Cb.C. Kohlenoxyd von

17° auf 20° reduciren können, nämlich durch die Gleichung:

$$1 + \delta 17 : 1 + \delta 20 = V : x, \text{ oder}$$
$$1{,}0623 : 1{,}0733 = 59 : x, \text{ also}$$
$$x = 59{,}61.$$

Es muss natürlich hierbei 118,7 : 59 = 120 : 59,6 sein. In der That verhält sich 118,7 : 59 = 120 : 59,5.

Dass die Genauigkeit nicht vollkommen ist, liegt darin, dass die Zahlen nicht auf mehr als eine Stelle hinter dem Komma berechnet sind.

2. *Reduction auf den Druck von* 760 *Millimeter.*

Waren die Gase, deren Gewicht man bestimmen will, nicht unter dem Druck gemessen, den wir als sogenannten normalen bezeichnen, 760 Millimeter, so ist es nöthig, das Volumen auf diesen Druck zu reduciren.

Da die Gase nahe dem Mariotte'schen Gesetze folgen, sich also umgekehrt in ihren Volumen verhalten wie der Druck, unter dem sie stehen, so ist, wenn wir mit Δ den Druck bezeichnen:

$$\frac{V.\Delta}{760} = V',$$

wo V' das normale Volumen bezeichnen würde.

Der einfachste Fall würde der sein, wo ein Gasvolumen, vollkommen trocken, etwa über Quecksilber aufgefangen, gemessen würde, während die Sperrflüssigkeit innerhalb und ausserhalb der Messröhre im Niveau stände. Die Reduction auf den normalen Druck (760^{Mm}) würde sich dann allein auf den Barometerstand b, der während der Messung stattfindet, zu beziehen haben.

War V das gemessene Volumen und V' das berechnete, so würde sein: $760 : b = V : V'$, oder

$$\frac{V.\,b}{760} = V'.$$

Ist b grösser als 760 Millimeter, so vermehrt sich natürlich durch die Rechnung V; ist b kleiner, so vermindert es sich.

Beispiel. 110 Cb.C. Gas sind gemessen bei 770 Millimeter Druck, sie würden also bei 760 Millimeter den Raum einnehmen von

$$\frac{110.\ 770}{760} = 111{,}4 \text{ Cb.C.}$$

Will man die Rechnung logarithmisch machen, so hat man also:

$$\text{Log. } V + \text{log. } b - \text{log. } 760 = \text{log. } V'.$$

Um das doppelte Aufschlagen der Logarithmen der Barometerstände und eine Subtraction zu ersparen, ist in Tafel XII, 4 log. $(\frac{b}{760})$ berechnet und bezeichnet mit log. ς. Die logarithmische Rechnung ist bequem, namentlich wenn man die Reduction auf 0° damit sogleich verbindet.

Beispiel. 125 Cb.C. trocknes Gas, bei 15° C. und 768Mm B. gemessen, sind zu reduciren auf 0° und 760Mm.

$$\frac{125 \,.\, 768}{760} = 126{,}3 \text{ Cb.C.};$$

ferner:

$$1{,}05497 : 1{,}00000 = 126{,}3 : x,$$
$$x = 119{,}7 \text{ Cb.C.},$$

oder logarithmisch:

$$\text{Log. } V + \log. b - \log. 760 - \log. (1 + \delta t) = \log. x.$$

$$\begin{array}{lrl} & \log. \ 125 & = 2{,}09691 \\ + & \log. \ 768 & = 2{,}88536 \\ \hline & & \ \ 4{,}98227 \\ - & \log. \ 760 & = 2{,}88081 \\ \hline & & \ \ 2{,}10146 \\ - & \log. (1+\delta 15) & = 0{,}02324 \\ \hline & & \ \ 2{,}07822 \text{ Num.} = 119{,}73. \end{array}$$

Mit Benutzung von Tafel XII, 4 für log. 768 — log. 760 = log ς_{768}:

$$\begin{array}{lrl} & \log. \ 125 & = 2{,}09691 \\ + & \log. \varsigma_{768} & = 0{,}00455 \\ \hline & & \ \ 2{,}10146 \text{ u. s. w.} \end{array}$$

War der Gas nicht über Quecksilber, sondern über Wasser aufgefangen, so muss die Spannkraft des Wasserdampfes für die stattfindende Temperatur mit in Rechnung gebracht werden.

In der Tafel X ist die Spannkraft T in Millimetern ausgedrückt; diese wird von dem beobachteten Barometerstande abgezogen und der Rest in Rechnung gebracht:

$$\frac{V \,.\, (b - T_t)}{760} = V'.$$

Beispiel. Es seien 118 Cb.C. Gas bei 18°,5 C. und 755Mm in feuchtem Zustande aufgefangen.

$T_{18,5} = 15{,}5^{Mm}$ also $\varDelta = 755^{Mm} - 15{,}5^{Mm} = 739{,}5^{Mm}$, also mit Benutzung von Tafel XII, 4:

$$\begin{aligned} \text{Log. } V = \text{log. } 118 &= 2{,}07188 \\ -\text{ log. } \varsigma_{739,5} &= 0{,}01188 \\ &\overline{2{,}06000} \\ -\text{ log. } (1 + \delta\, 18^\circ{,}5) &= 0{,}02845 \\ &\overline{2{,}03155} \text{ Num.} = 107{,}5 \text{ Cb.C.} \end{aligned}$$

trocknes Gas bei 0° C. und 760^{Mm} B.

Sehr häufig kommen diese Berechnungen vor bei den Stickstoffbestimmungen nach der von Erdmann und mir beschriebenen Methode *). Bei dieser wird der Stickstoff über Quecksilber aufgefangen, über welchem sich eine concentrirte Kalilauge befindet. Diese absorbirt die gleichzeitig entwickelte Kohlensäure. Um den Stickstoff zu messen, kann man die Messröhre in Wasser tauchen und auf diese Weise Kalilauge und Quecksilber gegen Wasser vertauschen. Hierbei sättigt sich das Gas, wenn es nicht sehr lange über dem Wasser stehen bleibt, durchaus nicht vollkommen mit Feuchtigkeit. Man thut daher in diesem Falle besser, die Tension, welche der Temperatur nach stattfinden müsste, mit 2 zu dividiren, sie also nur halb so gross anzunehmen. Lässt man das Gas mit dem Wasser lange in Berührung, so ist man nicht sicher, dass nicht Absorptionserscheinungen eintreten und den Versuch ungenauer machen.

Rechnet man den obigen Fall auf diese Weise, so hat man: $\Delta = 747^{Mm}$.

$$\begin{aligned} \text{Log. } 118 &= 2{,}07188 \\ -\text{ log. } \varsigma_{747} &= 0{,}00749 \\ &\overline{2{,}06439} \\ -\text{ log. } (1 + \delta\, 18^\circ{,}5) &= 0{,}02845 \\ &\overline{2{,}03594} \text{ Num.} = 108{,}6 \text{ Cb.C.} \end{aligned}$$

Zuweilen kommt es vor, dass dem zu messenden Gase ein anderer Dampf als der des Wassers beigemischt ist; nur von wenigen kennt man die Tension, z. B. dem Alkohol, dem Aether, Schwefelkohlenstoff; am besten verfährt man jedenfalls, wenn man diese Substanzen durch passende Stoffe fortschafft, also z. B. durch Kali, Schwefelsäure, Chlorcalcium u. s. w.

War das Gas über Quecksilber aufgefangen und fürchtet man, dass es nicht völlig trocken war, so bringt man am besten an einem dünnen, nicht blanken Eisendraht eine Chlorcalciumkugel hinein, welche man nach einigen Stunden wieder herauszieht.

---

*) Journ. Bd. XIV, 206. XXXVII, 146. XXXVIII, 197.

Bei Gasen, welche nicht wesentlich von Wasser absorbirt werden, kann man auch diese mit Wasser vollkommen sättigen, indem man einige Tropfen davon in die Röhre über das Quecksilber bringt und so lange stehen lässt, bis man mit Sicherheit annehmen kann, es sei das Gas mit dem Wasserdampfe gesättigt.

Steht die Sperrflüssigkeit, z. B. Quecksilber, beim Messen in der Messröhre tiefer als ausserhalb, so zieht man diese so weit heraus, bis das Niveau hergestellt ist. Kann man die Röhre selbst aber nicht bewegen, so muss man das Quecksilber aus der Wanne ausschöpfen.

Stand bei der Gasmessung das Quecksilber innerhalb der Messröhre höher wie ausserhalb und konnte man diese nicht so weit hinabdrücken, als nöthig, um das Niveau herzustellen, so muss man die Höhe des Quecksilbers genau messen.

Wenn das Barometer in demselben Zimmer sich befindet, in welchem der Versuch angestellt wird, so kann man annehmen, dass die Temperatur des Barometers die des Quecksilbers, das als Sperrflüssigkeit dient, sein werde. Diese gemessene Quecksilberhöhe zieht man vom beobachteten Barometerstande ab und erhält auf diese Weise den Druck, unter dem das Gas steht.

Wenn also die innere Quecksilberfläche 15 Millimeter höher stände als die äussere und das Barometer 757 Millimeter stände, so würde der Gas unter dem Drucke 742 Millimeter stehen. Es würde dann also $\frac{V \,.\, 742}{760} = V'$ sein.

Endlich kann auf der Quecksilberschicht eine Schicht einer andern Flüssigkeit sich befinden, z. B. Wasser, oder Kalilauge; so muss man den Druck dieser Flüssigkeit ebenfalls in Rechnung bringen, und zwar am besten, indem man den Druck auf den Quecksilberdruck reducirt. Zu diesem Ende nimmt man das specifische Gewicht der Lauge, etwa mit einem Aräometer, misst gleichfalls die Höhe der Lauge und dividirt den Quotient aus Höhe und Dichtigkeit mit der Dichtigkeit des Quecksilbers = 13,6.

Hat man also z. B. 108 Cb.C. Stickstoff bei 756 Millimeter B., wobei 18 Millimeter Quecksilber über dem Niveau stehen und mit 15 Millimeter Kalilauge von 1,28 specifischem Gewicht bedeckt sind, so ist, wenn wir die Tension = 0 setzen, der Druck, unter dem der Gas steht,

$$= 756 - 18 - \frac{1,28 \,.\, 15}{13,6} \text{Mm.} = 756 - 18 - 1,4 \text{ Mm.} = 736,6 \text{ Mm.}$$

Hat man auf diese Weise das Gasvolumen auf 0° und 760 Mm. B. reducirt, so sucht man in Tafel VI das absolute Gewicht des erhaltenen Gases auf:

z. B. 0,856 Grm. Hippursäure gaben bei 750^{Mm} B. und 24° C. 60 Cb.C. feuchtes Stickgas.

$T_{24} = 22,2$ Millimeter. Berichtigung des Barometerstandes auf 0° bei 24° $= -\ 2,8$

$\overline{25,0}$ M., also der Druck $= 725^{Mm}$;

$$\text{daher } \frac{60 \,.\, 725}{760} = 57,22 \text{ Cb.C.}$$

$$1 + \delta\, 24 = 1,08796, \text{ also } \frac{57,22}{1,08796} = 52,6 \text{ Cb.C. N bei } 0^{\circ} \text{ u. } 760^{Mm},$$

oder logarithmisch:

$$\begin{array}{lrl}
\text{Log.} & 60 & = 1,77815 \\
- \text{log.} & \frac{760}{725} & = 0,02048 \\
\hline
 & & \ 1,75767 \\
- \text{log.} & (1 + \delta\, 24) & = 0,03661 \\
\hline
 & & \ 1,72106 \text{ Num.} = 52,6.
\end{array}$$

Um das Gewicht dieser 52,6 Cb.C. N zu erfahren, benutzt man die Tabelle VI, deren Einrichtung sich aus der der Tabelle V von selbst ergiebt. Will man jedoch, was viel bequemer ist, die logarithmische Berechnung beibehalten, so benutzt man Tabelle VI, 3.

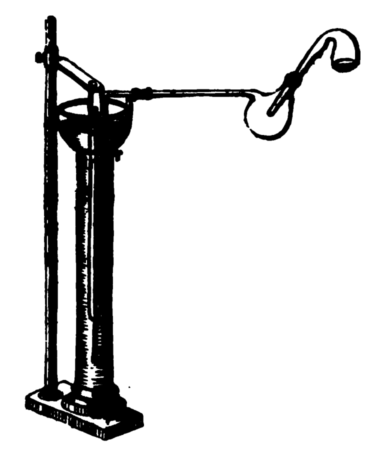
1000 Cb.C. N wiegen 1,2623, denn 1,2995. 0,97137 = 1,2623. Log. 1,2623 = 0,10115, also Logarithmus des Gewichtes von 1 Cb.C. N = 0,10115 − 3. Diesen addirt man zu log. 52,6 =

$$\begin{array}{rl}
 & 1,72106 \\
+ & 0,10115 - 3 \\
\hline
 & 0,82221 - 2 \text{ Num.} = 0,06640 \text{ Grm.}
\end{array}$$

Die procentische Berechnung kann natürlich auch logarithmisch ausgeführt werden:

$$\begin{array}{lrl}
\text{Log.} & 0,06640 & = 0,82221 - 2 \\
+ \text{log.} & 100 & = 2,00000 \\
\hline
 & & \ 0,82221 \\
- \text{log.} & 0,856 & = 0,93247 - 1 \\
\hline
 & & \ 0,86974 \quad \text{Num.} = 7,75\tfrac{7}{8} \text{ N.}
\end{array}$$

Schliesslich ist noch eine Methode der Gasmessung zu erwähnen, welche besonders Gay-Lussac zuerst benutzte. Man misst die Vermehrung eines geschlossenen Gasvolumens, wobei das abge-



sperrte Volumen der Messröhre durch eine Uförmige Gasentbindungsröhre mit dem Apparate, aus welchem das Gas entwickelt wird, in Communication bleibt. Früher ist diese Methode von Liebig bei den Stickstoffbestimmungen benutzt worden, eben so wendet sie Mulder an, und oft ist ihre Anwendung sehr bequem.

Wenn man das Luftvolumen z. B. in den Retorten, Vorlagen und den Communicationsröhren als constant betrachten kann und das Quecksilber in der Messröhre eben so hoch steht als ausserhalb, so hat man die Zahl abzulesen, welche bei dem Quecksilberabschnitt an der Messröhre steht. Wird nun durch Erhitzen der Retorte die Luft ausgedehnt, so wird das Quecksilber in der Messröhre hinabgedrückt werden, oder es muss diese gehoben werden. Entwickelt sich aus dem Inhalte der Retorte hierbei kein permanentes Gas, so wird nach dem Abkühlen der Retorte der Stand des Quecksilbers in Beziehung auf die Messröhre derselbe sein wie vor der Erhitzung, *wenn während des ganzen Versuches die Temperatur und der Barometerstand sich nicht geändert haben.* Ist hierin eine Aenderung eingetreten, so wird darnach das Gasvolumen in der Messröhre gestiegen oder gesunken sein.

Ist während des Versuchs eine Gasentwickelung bewirkt worden, so sinkt nach dem Erkalten die Messröhre nicht mehr so tief hinab als früher, um die Niveau-Gleichheit herzustellen; die Differenz an der Messröhre, vor und nach dem Versuche, giebt die Menge des entwickelten Gases.

Hierbei ist jedoch vorausgesetzt, dass Thermometer- und Barometerstand während des Versuches sich nicht ändern. Eine eintretende Aenderung darf man nicht allein auf das über dem Quecksilber abgesperrte Luftvolumen in der Messröhre beziehen, sondern auf den ganzen Inhalt des geschlossenen Apparats. Die Vernachlässigung dieser letztern Vorsicht hat mehrere unbeachtete Fehler erzeugt. Zu dem Ende muss man das Volumen des Apparats mit Wasser genau ausmessen; erfüllt man einen Theil desselben

mit einer zu untersuchenden Substanz, so berechnet man aus dem Gewicht und dem specifischen Gewichte das Volumen und zieht diess von dem vorhergefundenen Volumen ab.

Hat sich nun während des Versuches Thermometer- und Barometerstand geändert, so berechnet man das anfangs gemessene Volumen auf die später beobachteten Zustände und untersucht nun, wie viel durch den Versuch selbst an Gas hinzugetreten.

Beispiel. Die Retorte mit Vorlage und Gasleitungsrohr nahmen 125,5 Cb.C. ein, das Quecksilber schnitt 30 Cb.C. in der Messröhre ab; es wurden 11 Grm. Quecksilberoxyd in die Retorte gebracht; diese nahmen den Raum von einem Cubikcentimeter ein, da das specifische Gewicht des Oxydes fast genau 11,0 ist. Die Retorte mit Vorlage schloss also 124,5 Cb.C. ein, und mit dem Volumen in der Messröhre 154,5 Cb.C. Diese seien gemessen bei 15° C. und 750^{Mm} B.

Durch Hitze wird das Quecksilberoxyd zerlegt; es bildet sich gasförmiger Sauerstoff und Quecksilber, welches sich condensirt. Nach dem Erkalten der Retorte hat sich jedoch die Temperatur und der Barometerstand geändert. Es sind jetzt 17° C. und 749^{Mm} B.; dabei misst man, nachdem die Messröhre wieder in das Niveau gebracht ist, eine Zunahme von 612,5 Cb.C., diese besteht aber nicht allein im entwickelten Sauerstoff, sondern ist zum Theil auch auf die Veränderung in Temperatur und Druck zu schieben.

Man berechnet nun zunächst das Volumen, welches 154,5 Cb.C. Luft, bei 15° und 750^{Mm} gemessen, bei 17° C. und 749^{Mm} gemessen einnehmen würden:

$$\frac{154{,}5 \text{ Cb.C. } (1 + (0{,}00366 \,.\, 17))}{1 + (0{,}00366 \,.\, 15)} = 155{,}5.$$

$$\frac{155{,}5 \,.\, 750^{Mm}}{749^{Mm}} = 155{,}7.$$

Es sind also durch Ausdehnung des im Apparat vorher enthaltenen Gases 1,2 Cb.C. hinzugekommen. Der entwickelte Sauerstoff betrug daher, bei 17° und 749^{Mm} gemessen, nur 611,3 Cb.C. Bei Versuchen, wo nur 20—30 Cb.C. Gas entwickelt werden, wie z. B. bei manchen Stickstoffbestimmungen, müssen diese Aenderungen in einem für constant angenommenen Gasvolumen nothwendiger Weise von Einfluss sein, dürfen daher bei der Bestimmung *nicht* vernachlässigt werden.

In oben angeführtem Falle tritt noch ein Umstand von höchst geringer Bedeutung ein, den man wahrscheinlich in den meisten Fällen wird vernachlässigen können und müssen. Das angewendete Quecksilberoxyd nahm einen Raum von 1 Cb.C. ein, das daraus entwickelte Quecksilber, 10,1853 Grm., nimmt dagegen nur den Raum von 0,7 Cb.C. ein; diese 0,3 Cb.C. müssten gleichfalls in Rechnung gezogen werden, nämlich indem man sie zu der Gasvolumenzunahme hinzurechnet, welche sich also hier auf 611,6 Cb.C. belaufen würde. Es ist klar, dass man nur selten die Mittel haben wird, diese Berechnung auszuführen.

War die Eintheilung der Messröhre nicht in Cubikcentimeter, sondern etwa in englische Cubikzolle, und man fand nach allen angegebenen Reductionen 5,27 Cb.Zolle, so findet man in Tafel XIV, 3, dass 1 englischer Cubikzoll gleich 16,881 Cb.C. ist, also:

$$\begin{array}{rl} \text{Log. } 5{,}27 & = 0{,}72181 \\ + \text{ log. } 16{,}881 & = \underline{1{,}21434} \\ & 1{,}93615 \text{ Num.} = 86{,}32 \text{ Cb.C.} \end{array}$$

Berechnung der specifischen Gewichte der Dämpfe.

Ist die Dampfbestimmung nach der Dumas'schen Methode gemacht, welche darin besteht, dass eine Kugel oder Röhre von bekanntem Gewichte, in welcher die zu untersuchende Substanz enthalten ist, in einem Bade einer hohen Temperatur ausgesetzt, zugeschmolzen, gewogen und unter ausgekochtem Wasser oder Quecksilber geöffnet und das Volumen der eingedrungenen Flüssigkeit bestimmt wird, so hat man folgende Grössen in die Berechnung zu nehmen:

V = das Volumen des Gefässes. Man bestimmt es am bequemsten durch Auswägen der mit Dampf erfüllten, unter Wasser geöffneten Kugel. Das Wasser dringt bis auf das kleine Volumen ein, welches durch die nicht verdrängte Luft eingenommen wird. Man kann die Kugel mit Wasser gefüllt auswägen oder ausmessen. Ist das Erste geschehen, so berichtigt man das Volumen des Wassers nach Tafel XII, 8 wegen der Temperatur, aus dem gefundenen Gewichte. War z. B. das Gewicht des in der Röhre enthaltenen Wassers 310 Grm. bei 20° C., so ist das Volumen desselben 310 . 1,00554 Cb.C., oder logarithmisch:

$$\begin{array}{rl} \text{Log. } 310 & = 2{,}49136 \\ + & \underline{0{,}00067} \\ & 2{,}49203 \text{ Num.} = 310{,}48 \text{ Cb.C.} \end{array}$$

Eine Berichtigung wegen der verdrängten Luft ist nicht erforderlich, da man annehmen kann, dass die Kugel vor der Füllung mit Wasser luftleer gewogen wurde, was freilich nicht ganz streng richtig ist.

v = dem Luftvolumen, welches durch den Dampf nicht ausgetrieben ist und nun nicht durch das Wasser ausgefüllt wurde; gewöhnlich ist v sehr klein; zuweilen kann es grösser erscheinen, durch die Spannkraft des dampfförmigen Stoffes, wenn dieser sehr flüchtig ist. Dann thut man am besten, dem Wasser einen Stoff beizumischen, welcher sich mit dem angewendeten Körper zu einer nicht flüchtigen Verbindung vereinigt. Der nicht erfüllte Raum wird jetzt gleichfalls mit Wasser erfüllt und die Kugel wieder gewogen; die Gewichtszunahme gegen vorher ist dann v, wobei man jedes Gramm Wasser = 1 Cb.C. setzen kann.

t' bezeichnet die Temperatur des Bades, bei welcher die Kugel, aus der jetzt kein Dampf mehr ausströmte, zugeschmolzen wurde. Man bestimmt sie am besten, indem man bei guter Bewegung des Bades von zwei oder drei Thermometern, die verschieden angebracht sind, das Mittel nimmt. Da das Quecksilberthermometer die Temperatur bei höheren Temperaturen ungenau angiebt, so berechnet man aus dem Quecksilberthermometer das Luftthermometer, oder die wahre Temperatur. Tafel XII, 5. Wendet man bei leicht flüssigen Stoffen ein Wasserbad an, so bestimmt man dessen Temperatur am besten nach dem Barometerstande. Die Tabelle XII, 9 giebt die Siedepuncte zwischen 774 und 735^{Mm} Barometerstand. Ist derselbe höher als 774^{Mm}, so rechne man für jedes Millimeter $0{,}036^{0}$ C. hinzu; ist er unter 735^{Mm}, so rechne man für jedes Millimeter $0{,}039^{0}$ C. ab.

t bezeichnet die Temperatur der Wage. Es ist angenommen, dass sie sich während des Versuchs nicht ändere.

δ ist der Ausdehnungscoëfficient des Glases, d. h. die Volumenzunahme, welche eine Glasmasse erleidet, für jeden Grad C., wenn sie bei 0^{0} C. = 1 gesetzt wird. Ihre logarithmische Berechnung findet man in Tafel XII, 2 von $50^{0}-300^{0}$, von 10 zu 10 Graden. Die beigefügten Differenzen erlauben die Einschaltung der Mitteltemperaturen.

λ ist der Ausdehnungscoëfficient der Luft und der, freilich nicht mit Recht, für die übrigen Gase und Dämpfe angenommene. Ohne Zweifel ist er für diese zu klein, was sich schon aus Ta-

fel VII ergiebt. Zu Grunde gelegt ist die von Magnus gefundene Zahl für die atmosphärische Luft = 0,003665 für jeden Grad der Celsius'schen Scala. In Tabelle XII, 1*) ist dieser Werth logarithmisch von 0° bis 359° C. für jeden Grad berechnet. Die hinzugefügten Differenzen gestatten die unmittelbare Benutzung auch für halbe Grade etc.

$1 + \lambda t$ oder $1 + \lambda t'$ ist also das Volumen einer Luftmasse bei t oder t', deren Volumen bei 0° = 1 ist.

$1 + \delta\,(t' - t)$ ist daher auch das Volumen einer Glasmasse bei der Temperatur t', deren Volumen bei $t^\circ = 1$ wäre.

P ist die Gewichtsdifferenz zwischen dem mit Luft und dem mit Dampf erfüllten Ballon. Meist wird diese Differenz ein Gewichtsüberschuss sein. Die Wägungen sind beide bei der Temperatur t° und dem Barometerstand B angenommen. Folgen sie ziemlich bald auf einander, so sind nur kleine Differenzen möglich, die auf die ganze Berechnung ohne wesentlichen Einfluss bleiben müssen. Das Gewicht P wird in Grammen ausgedrückt.

S bezeichnet das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft, gewogen bei der Temperatur t (der Wage) und dem dabei beobachteten Barometerstand B. Das Gewicht der Luft ist absolut und logarithmisch berechnet in Tafel XII, 3 für 0° — 30°, nach der von Dumas und Stas ausgeführten Wägung, nach der 1000 Cb.C. Luft bei 0° und 760 Mm. = 1,2995 Grammen wiegen.

Da noch eine Correction wegen des Barometerstandes zu dieser Tabelle erfordert wird, so ist dieses in Tafel 4 logarithmisch ausgeführt. Log. ς bezeichnet die Grösse, welche zu den Logarithmen der Tafel 3 hinzugefügt werden muss, wenn das Barometer *über* 760 Mm. steht, von diesen hingegen abzuziehen ist, wenn dasselbe darunter steht.

Folgende Formel dient dazu, aus diesen Daten die Dampfdichte zu bestimmen. Ihre Herleitung findet man in Poggendorff's Annalen XLI, S. 449 ausführlich entwickelt.

$$\text{Log. } V - \text{log. } (V - v) - \text{log. } (1 + \delta\,(t' - t)) + \text{log. } (1 + \lambda t') - \text{log. } (1 + \lambda t) = \text{log. } A;$$

$$\text{log. } A + \text{log. } P - \text{log. } V - \text{log. } S = \text{log. } B.$$

Specifisches Gewicht des Dampfes $= A + B$.

---

*) In Tafel XII, 1 ist aus Versehen δ für λ gesetzt.

Aus den nachstehenden Beispielen wird man die Benutzung der Formel und der zu ihrer Berechnung dienenden Tabellen am leichtesten übersehen.

1) Dichte des Campherdampfes:

Gewicht des lufterfüllten Ballons bei 15° C. 92,246 Grm.
Gewicht des dampferfüllten Ballons bei 15° C. 93,598 „

$P =$ 1,352 Grm.

Gewicht des mit Wasser erfüllten Ballons = 571,50 Grm.
93,59 „

477,91 Grm. Wasser.

Luftrückstand = 0 Cb.C.
Temperatur des Bades = 216° C. = t'
Temperatur der Wage = 15° C. = t
Barometerstand = 770 Mm. = B, bei 0° = 768 Mm.

$$\begin{aligned} \text{Log. } 477{,}91 &= 2{,}67934 \\ + & 0{,}00031 \\ \text{log. } V &= 2{,}67965 \quad \text{Num.} = 478{,}2 \text{ Cb.C.} \end{aligned}$$

Da v hier gleich 0 ist, so ist also V und $V-v$ gleich. Folglich fällt das Glied V aus dem ersten Theil der Formel fort. Wir beginnen sie daher mit:

$$\begin{aligned} \text{Log. } (1 + \lambda t') &= 0{,}25325 \\ -\ \text{log. } (1 + \lambda t) &= 0{,}02324 \\ & 0{,}23001 \\ -\ \text{log. } (1 + \delta (t' - t)) &= 0{,}00235 \\ & 0{,}22766 \quad \text{Num.} = 1{,}6891 = \text{A} \\ +\ \text{log. } P &= 0{,}13097 \\ & 0{,}35863 \\ -\ \text{log. } V &= 2{,}67965 \\ & 0{,}67898 - 3 \\ -\ \text{log. } S &= 0{,}09056 - 3 \\ & 0{,}58842 \\ -\ \text{log. } \varsigma &= 0{,}00455 \\ & 0{,}58387 \quad \text{Num.} = 3{,}8360 = \text{B} \\ & \phantom{0{,}58387 \quad \text{Num.} = } 5{,}5251. \end{aligned}$$

Man zieht log. S und log. ς zusammen, so dass log. S = 0,09511 — 3 wird. Es ist daher auch log. S so zusammengezogen in die Formel gesetzt worden.

2) Dampf des Elemiöles:

Ballon mit Dampf	=	43,601
„ „ Luft	=	42,547
P	=	1,054 Grm.

Temperatur des Bades = 197° C.
Temperatur der Wage = 16° C.
Barometerstand = 762,5 Mm., bei 0° = 760,5 Mm.
Gewicht des Ballons mit Wasser = 343,3 Grm.
Gewicht des Wassers, welches
den Luftrückstand verdrängte = 1,0 „

Log. 299,7 = 2,47668
+ 0,00037 aus Tabelle 7
log. V = 2,47705 Num. = 299,95 = V.
$V - v$ = 298,95.
Log. V = 2,47705
— log. $(V - v)$ = 2,47530
0,00175
— log. $(1 + \delta(t' - t))$ = 0,00212
0,99963 — 1
+ log. $(1 + \lambda t')$ = 0,23603
0,23566
— log. $(1 + \lambda t)$ = 0,02474
0,21092 Num. = 1,625 = A.
— Log. P = 0,02284
0,23376
— log. V = 2,47705
0,75671 — 3
— log. S = 0,08934 — 3
0,66737 Num. = 4,649 = B
6,274.

Bei der von Gay-Lussac angewendeten Methode hat man den Vortheil, mit sehr kleinen Quantitäten den Versuch ausführen zu können, obwohl bei dem Dumas'schen Verfahren die grösste Menge der angewandten Substanz bei dem Versuche wiedergewonnen werden kann. Das Gay-Lussac'sche Verfahren besteht darin, eine kleine dünne, mit der zu untersuchenden Substanz ganz angefüllte und zugeschmolzene gewogene Glaskugel in einen

graduirten, mit Quecksilber gefüllten und über Quecksilber umgestürzten Cylinder zu bringen, in einem Oelbade diesen zu erhitzen und, nachdem die Kugel zersprengt, alle Substanz dampfförmig geworden, das Volumen des Dampfes zu messen. Die hierbei in Betracht kommenden Grössen sind:

H, der Barometerstand während des Versuchs, auf 0° reducirt;
h, die Niveaudifferenz des Quecksilbers in der Röhre, in der sich der Dampf befindet, und ausserhalb derselben; auch auf 0° reducirt;
v, das Volumen einer Abtheilung der Röhre, also etwa ein Cubikcentimeter;
n, die Zahl dieser von Dampf erfüllten Abtheilungen;
K, die cubische Ausdehnung des Glases für die angewandte Temperatur;
P, das Gewicht der angewandten Substanz in Grammen;
t, die Temperatur der Flüssigkeit und also auch des Dampfes.

Es ist sodann:

$$\frac{nv\,(1+Kt)\,(H-h)}{P\;.\;760\,\text{Mm.}},$$ oder logarithmisch: $\text{Log.}\,n + \log.\,v + \log.\,(1+Kt) + \log.\,(H-h) - \log.\,P - \log.\,760 = \log.\,V$ das Volumen des Dampfes, welches 1 Gramm der Flüssigkeit unter 760 Mm. Druck und bei der Temperatur t erzeugt.

Gay-Lussac theilt in Biot's *Traité de Phys. T. I, p.* 295 die Beispiele der Wasser- und Aetherdampfbestimmungen mit.

$$v = 0{,}00499316;\ \log.\ K_{100} = 0{,}4194865 - 3.$$

	Wasser.	Aether.
n	220	194
H bei 0°	753,41 Mm.	765 Mm.
h bei 0°	51,04 „	75 „
P	0,6 Grm.	1,993 Grm.

1 Grm. Wasser liefert daher 1696,4 Cb.C. Dampf b. 760 Mm. u. 100°C.,
1 „ Aether „ „ 443,13 „ „ „ „ „ „ „

Hat man auf die eine oder die andere Weise die Dampfdichte bestimmt, so kann man diese Zahl benutzen, wenn man das Aequivalent der Verbindung nicht kennt, dasselbe festzustellen, oder, wenn dasselbe bekannt ist, die Condensation, in welcher sich die Elemente in der Verbindung befinden, nachzuweisen.

Hat man z. B. bei einem Kohlenwasserstoff, wie etwa bei dem indifferenten Nelkenöle, gefunden, dass die Zusammensetzung durch 88,24 p. C. Kohlenstoff und 11,76 p. C. Wasserstoff ausgedrückt wird *), so findet man das Verhältniss der Aequivalente des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in einfachsten Zahlen durch 5 : 4 ausgedrückt. Das specifische Gewicht des Dampfes gab der Versuch zu 4,821. Diess ist die Summe des Fünffachen des spec. Gewichts des hypothetischen Kohlendampfes und des Achtfachen des Wasserstoffs; das Aequivalent Wasserstoff entspricht nämlich 2 Volumen des Gases.

$$\begin{array}{rl} 5 \text{ Vol. C} = 5 \,.\, 0{,}82930 = & 4{,}14650 \\ 8 \text{ Vol. H} = 8 \,.\, 0{,}06910 = & \underline{0{,}55280} \\ & 4{,}69930. \end{array}$$

Da wir bei den organischen Verbindungen gewöhnlich eine Condensation haben, durch welche vier Volumina der Verbindung auf eines condensirt sind, so nehmen wir an, dass die Zusammensetzung des Nelkenöls durch $C_{20}\, H_{16}$ ausgedrückt wird. Seltene Beispiele haben wir, wo die Condensation nur auf $\frac{1}{3}$ stattfindet, z. B. bei der Essigsäure, der wasserhaltigen Schwefelsäure, bei denen jedoch mit einer erhöhten Temperatur die Condensation sich ändert und bei höherer Temperatur auch auf $\frac{1}{4}$ kommt.

Bei dem Elemiöl scheint dasselbe stattzufinden. In zwei Versuchen wurde die Dichtigkeit zu 6,274 und 6,251 gefunden. Diess gäbe gleichfalls eine Condensation auf $\frac{1}{3}$, denn die Zusammensetzung des Elemiöls ist der des Nelkenöls gleich, $C_5\, H_4 = C_{20}\, H_{16}$.

$$\begin{array}{rl} 20 \text{ Aeq. C} = 20 \text{ Vol. C} = 20 \,.\, 0{,}82930 = & 16{,}5860 \\ 16 \text{ Aeq. H} = 32 \text{ Vol. H} = 32 \,.\, 0{,}06910 = & \underline{2{,}2112} \\ & \dfrac{18{,}7972}{3} = 6{,}265. \end{array}$$

Deville fand, dass das gleich zusammengesetzte Oel von demselben Siedepunct und demselben spec. Gewicht eine andere Dampfdichte habe, nämlich $\frac{18{,}797}{4} = 4{,}69$, so dass es wahr-

*) Es gaben 1,5775 Grm. bei der Analyse 5,100 Grm. Kohlensäure und 1,680 Grm. Wasser oder 88,24 p. C. C, 11,82 p. C. H. Den Ueberschuss von 0,06 p. C. kann man auf den Wasserstoff als Beobachtungsfehler schieben. (Dies. Journ. XXIII, 176.)

scheinlich ist, das Elemiöl habe bei verschiedenen Temperaturen auch verschiedene Dampfdichten.

Reductionen bei den Wägungen auf den luftleeren Raum.

Alle Wägungen, welche wir ausführen, stellen wir in einer Flüssigkeit, in der Luft an, welche die Körper, die wir wägen, in dem Maasse trägt oder erleichtert, in welchem sie von den Körpern selbst verdrängt wird. Da die meisten genauen Wägungen der Chemiker mit sehr kleinen Quantitäten ausgeführt werden, so ist der Einfluss der Luft hierbei gewöhnlich so unbedeutend, dass er nicht in Anschlag gebracht zu werden braucht; bei genauen Wägungen mit grossen Quantitäten darf dieser Einfluss nicht unberücksichtigt bleiben. Dass überhaupt hierbei ein Einfluss stattfindet, wird einem Jeden einleuchten, wenn er sich vorstellt, dass man die Wägungen, statt dieselben in der Luft vorzunehmen, in Wasser anstellte; zwei Körper, die in der Luft ein gleiches Gewicht haben, würden es im Wasser nur behalten, wenn sie ein gleiches specifisches Gewicht besässen.

Wir erfahren das wirkliche Gewicht eines Körpers nicht unmittelbar durch die Wägung. Wir müssen das Gewicht des Luftvolumens berücksichtigen, welches der zu wägende Körper und welches die angewendeten Gewichte verdrängen; wir müssen durch die Rechnung ersetzen, was wir durch das Experiment nicht ausführen können, nämlich die Wägung im luftleeren Raum. Wir müssen daher bei der genauen Wägung wissen:

1) wie viel Luft verdrängt der Körper?
2) wie viel Luft verdrängen die benutzten Gewichte?
3) wie viel wiegt ein gewisses Volumen Luft bei dem stattfindenden Barometer- und Thermometerstande?

Selbst für die allergenauesten chemischen Wägungen ist es nicht nöthig, diese hierzu erforderliche Rechnung mit aller Schärfe durchzuführen; diese wird für Wägungen grosser Massen, die sehr genau sein müssen, angewendet werden, z. B. bei der Justirung der Gewichte, bei der genauesten Bestimmung der specifischen Gewichte u. s. w. Die hierzu erforderlichen Rechnungen findet man angegeben in einer kleinen Schrift vom Etatsrath Schumacher: „Ueber die Berechnung der bei Wägungen vorkommenden Reductionen," Hamburg 1838.

Ich will hier nur das anführen, was für den Zweck des Chemikers bei genauen Wägungen erfordert wird, und eine unnütze Genauigkeit übergehen.

Da ein jeder Körper bei verschiedenen Temperaturen ein verschiedenes Volumen einnimmt, so versteht es sich von selbst, dass ein und derselbe Körper auch bei diesen verschiedenen Wärmegraden ein verschiedenes Quantum Luft verdrängt, welches selbst ein verschiedenes Gewicht, je nach Thermometer- und Barometerstand, besitzt.

Diese beiden müssen also bei genauen Wägungen berücksichtigt werden.

Um das Volumen der durch Körper und Gewicht verdrängten Luft zu kennen, so ist es nothwendig, vorher ihre spec. Gewichte und, streng genommen, ihre Ausdehnungscoëfficienten zu ermitteln. Ohne die Kenntniss der erstern Zahl können wir die ganze Rechnung natürlich gar nicht anstellen; die zweite Zahl ist von so wenigen Stoffen bekannt und würde eine so schwierige jedesmalige Untersuchung erfordern, dass wir ihre Anwendung schon aus diesem Grunde in den meisten Fällen aufgeben müssen. Glücklicher Weise ist der dadurch herbeigeführte Fehler so unbedeutend, dass er für unsere Zwecke vernachlässigt werden kann.

Wir nehmen daher an, dass das spec. Gewicht eines Körpers bei jeder Temperatur, bei der wir ihn benutzen, dasselbe bleibe; diess kann man um so mehr, als die spec. Gewichte der meisten Stoffe bei den Temperaturen ermittelt sind, bei denen wir sie später der Wägung unterwerfen. Dasselbe gilt von den Gewichten, deren spec. Gew. auch für die Temperaturen bekannt ist, bei denen die meisten Wägungen ausgeführt werden. Bezeichnen wir mit P die Summe der zu Wägung des Körpers verwendeten Gewichte, vorausgesetzt, dass die Wage gleicharmig oder, was bei genauen Wägungen niemals unterlassen werden darf, die *doppelte Wägung* angewendet war. War das Gewicht in Grammen ausgedrückt, so haben wir, wenn π das specifische Gewicht des Körpers und π' das spec. Gewicht der Gewichtssubstanz ausdrückt, $\frac{P}{\pi}$ als Volumen des Körpers und $\frac{P}{\pi'}$ als Volumen der *Gewichte, ausgedrückt* in Cubikcentimetern, da wir, nur annähernd

freilich, 1 Gramm Wasser = 1 Cubikcentimeter setzen. Bezeichnen wir $\frac{P}{\pi}$ mit V und $\frac{P}{\pi'}$ mit V'.

Es ist natürlich, dass, wenn man sich zu gleicher Zeit verschiedener Gewichtssubstanzen bedient, dadurch der ohnehin schon begangene Fehler vergrössert wird; man kann diess dadurch vermeiden, dass man die Gewichte nur von Platin, oder Silber, oder Messing anwendet; oder dass man bei Messinggewichten die kleineren von Silber, welches eine dem Messing ähnliche Dichtigkeit besitzt, benutzt, oder die Bruchtheile der Grammen allenfalls auch von Platin, und den kleinen Fehler entweder mit in Rechnung zieht, oder, da er in der That sehr gering ist, nicht weiter berücksichtigt.

Nennen wir L das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft bei dem stattfindenden Barometerstand b und Thermometerstand t, so ist das wahre Gewicht des Körpers $\Pi = P + VL - V'L$.

Mit der Anwendung dieser Formel können wir uns für alle gewöhnlichen Fälle begnügen. Zu ihrer Anwendung sind einige, Tafel XII mitgetheilte Tabellen zu benutzen, welche die Rechnung erleichtern werden.

Besonders sind die Veränderungen zu berücksichtigen, welche L bei dem verschiedenen Barometer- und Thermometerstande erleidet. Man entwickelt am bequemsten VL und $V'L$ logarithmisch.

Das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft, S, findet man in Tabelle XII, 3 mit den dazu gehörigen Logarithmen von 0°—30° berechnet, für $B = 760$ Mm. Ist der Barometerstand anders, so hat man $\frac{S.B}{760}$. Hat man die Rechnung logarithmisch ausgeführt, so hat man in Tafel XII, 4 die Correction des Barometerstandes logarithmisch. Unter 760 wird der Logarithmus von log. S abgezogen, über 760 zu demselben hinzugezählt. Die so gewonnene Zahl wird mit V und V' multiplicirt. Logarithmisch wird also VL folgendermaassen erscheinen:

Log. P — log. π + log. $S \mp$ log. ς, und eben so $V'L$:
log. P — log. π' + log. $S \pm$ log. ς.

Die Rechnung wird sehr vereinfacht, wenn wir dieselbe in folgender Reihe ausführen:

$$\text{Log. } P + \text{log. } S \pm \text{log. } \varsigma - \text{log. } \pi,$$
$$\text{log. } P + \text{log. } S \pm \text{log. } \varsigma - \text{log. } \pi'.$$

Da die drei ersten Glieder, die wir log. A nennen wollen, dieselben bleiben, so hat man von der Summe derselben nur log. π und das andere Mal log. π' abzuziehen.

Nehmen wir an, wir hätten bei 15° C. und 756 Mm. B 52,568 Grm. Kalkspath abgewogen, so würden wir haben, bei π = 2,75 und π' (Platingewichte) = 21,26:

$$\begin{array}{lll}
\text{Log. } 52{,}568 & = & 1{,}72072 \\
+ \text{ log. } S_{15} & = & 0{,}09056 - 3 \\
\hline
 & & 0{,}81118 - 2 \\
- \text{ log. } \varsigma_t & = & 0{,}00228 \\
\hline
 & & 0{,}80890 - 2 = \text{log. } A \\
- \text{ log. } \pi & = & 0{,}43933 \\
\hline
 & & 0{,}26957 - 2 \text{ Num.} = 0{,}0234 = VL. \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{lll}
\text{Log. } A & = & 0{,}80890 - 2 \\
- \text{ log. } \pi' & = & 1{,}32756 \\
\hline
 & & 0{,}48134 - 3 \text{ Num.} = 0{,}0034 = V'L. \\
\end{array}$$

$$\Pi = 52{,}568 + 0{,}0234 - 0{,}0034 = 52{,}588.$$

Bedient man sich der Platingewichte, so ist der Einfluss der Temperatur so unbedeutend in Beziehung auf die Ausdehnung des Metalls und die dadurch mehr oder weniger verdrängte Luftmasse, dass man sie ganz ungestraft vernachlässigen kann. Es nimmt nämlich ein Platinkilogramm von 0° und 21,25 spec. Gewicht einen Raum von 47,063 Cb.C. ein; bei 25° einen Raum von 47,095 Cb.C. Wenn daher die Luft selbst nicht verschieden warm und somit verschieden schwer wäre, so würde eine Differenz zwischen einem Platinkilogramm von 0° und 25° gar nicht zu merken sein. Es würden nämlich bei 0° durch das Platinkilogramm 0,06115 Grm. Luft verdrängt werden, bei 25° hingegen 0,06120 Grm.

Nur dadurch, dass die Luft ungleich dicht bei diesen verschiedenen Temperaturen ist, wird bei 25° ein kleineres Gewicht Luft verdrängt, nämlich 0,05607 Grm.

Man sieht also, dass die Ausdehnung des Metalls bei Wägungen, die mit höchstens 100 Grm.-Stücken ausgeführt werden, gar keinen wägbaren Einfluss ausüben kann.

Aehnliches gilt von den Messinggewichten. Aehnliches endlich von der Substanz selbst, so dass hierdurch die Nachweisung geliefert ist, wie der Ausdehnungscoëfficient der zu wägenden Substanz und der Gewichte unberücksichtigt bleiben kann und man sich des rohen spec. Gewichts bedienen kann.

Für das Platin setze man ein spec. Gewicht = 21,26
für das gewöhnlich angewendete Messing = 8,0
für das Silber = 10,4.

Die Anwendung der Reduction auf das Vacuum darf nicht unterlassen werden, wenn es sich um die Feststellung sehr genau zu ermittelnder Zahlen handelt, namentlich wenn dabei grosse Gewichtsmengen benutzt und verschiedene Verbindungen erhalten werden, welche sehr differente specifische Gewichte besitzen.

Dass für diese genauen Bestimmungen die Reduction auf das Vacuum von Einfluss sein kann, namentlich dort, wo ein Mal ein specifisch leichter und ein Mal ein specifisch schwerer Stoff gewogen wird, ersieht man aus folgendem Beispiel:

5,4069 Grm. Salmiak, bei 15° C. und 756 Mm. B gewogen, gaben 14,5169 Grm. Chlorsilber unter denselben Umständen. Die Wägung war mit Platingewichten ausgeführt.

$$
\begin{array}{lll}
\text{Log. } 5{,}4069 & = 0{,}73294 & \\
+ \log. S_{15} & = 0{,}09056 - 3 & \\
\hline
 & 0{,}82350 - 3 & \\
- \log. \varsigma_4 & = 0{,}00228 & \\
\hline
 & 0{,}82212 - 3 = \log. A & \\
- \log. \pi\ (1{,}5) & = 0{,}17609 & \\
\hline
 & 0{,}64513 - 3 \text{ Num.} = 0{,}0044. & \\
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{lll}
\text{Log. } A & = 0{,}82212 - 3 & \\
- \log. \pi'\ (21{,}26) & = 1{,}32756 & \\
\hline
 & 0{,}49366 - 4 \text{ Num.} = 0{,}0003 & \\
 & \phantom{0{,}49366 - 4 \text{ Num.} =}\ \overline{0{,}0041.} & \\
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{lr}
\text{Angewendeter Salmiak} & 5{,}4069 \\
 & +\ 0{,}0041 \\
\hline
 & 5{,}4110. \\
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{lll}
\text{Log. } 14{,}5169 & = & 1{,}16188 \\
+ \text{ log. } S_{15} & = & 0{,}09056 - 3 \\
\hline
 & & 0{,}25244 - 2 \\
- \text{ log. } \varsigma_4 & = & 0{,}00228 \\
\hline
 & & 0{,}25016 - 2 = \text{log. } A \\
- \text{ log. } \pi\ (5{,}4) & = & 0{,}73239 \\
\hline
 & & 0{,}51777 - 3 \quad \text{Num.} = 0{,}0032.
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{lll}
\text{Log. } A & = & 0{,}25016 - 2 \\
- \text{ log. } \pi' & = & 0{,}32756 \\
\hline
 & & 0{,}92260 - 4 \quad \text{Num.} = \underline{0{,}0008} \\
 & & \qquad\qquad\qquad\qquad\quad 0{,}0024.
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{lr}
\text{Erhaltenes Chlorsilber} & 14{,}5169 \\
 & + \ \ 0{,}0024 \\
\hline
 & 14{,}5193.
\end{array}
$$

100 Grm. Salmiak geben also 268,33 AgCl.

Ohne Berücksichtigung des verdrängten Luftvolumens:

100 Grm. Salmiak = 268,49 Ag_2Cl.

☞ **Die vorstehenden Tabellen sind bei dem Verleger dieses Journals auch besonders gedruckt zu haben.**

REGISTER

BER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1846.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND XXXVII—XXXXIX.

A.

B.

*) Nw. bedeutet Literarische Nachweisungen.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I (J).

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Y.

Z.

Druck von Philipp Reclam jun. in Leipzig.

…menden Verbindungen.

	7	8	9
50	7,54075	8,61800	9,69525
20	0,50190	0,57360	0,64530
24	2,97878	3,40432	3,82986
16	3,01602	3,44688	3,87774
24	3,32878	3,80432	4,27986
50	4,42225	5,05400	5,68575
04	4,24788	4,85472	5,46156
30	3,71035	4,24040	4,77045
66	0,81627	0,93288	1,04949
52	0,53494	0,61136	0,68778
74	0,43953	0,50232	0,56611
18	1,35121	1,54424	1,73727
20	1,73040	1,97760	2,22480
02	1,77919	2,03336	2,28753
80	5,26960	6,02240	6,77520
36	5,65992	6,46848	7,27704
20	3,78140	4,32160	4,86180
76	3,81122	4,35568	4,90014
36	1,90909	2,18182	2,45455
82	5,43879	6,21576	6,99273
08	4,77176	5,45344	6,13512
00	3,92000	4,48000	5,04000
38	4,09311	4,67784	5,26257
22	1,40959	1,61096	1,81233
88	1,20736	1,37982	1,55232
24	0,99428	1,13632	1,27836
36	4,59942	5,25648	5,91354
64	2,40058	2,74352	3,08646
02	0,96019	1,09736	1,23453
72	1,32034	1,50896	1,69758
64	5,15263	5,88872	6,62481
56	2,88232	3,29408	3,70584
98	3,78581	4,32664	4,86747
68	3,05501	3,49144	3,92787
12	7,51849	8,59256	9,66663
22	9,29859	10,62696	11,95533
76	0,48272	0,55168	0,62064
20	13,00040	14,85760	16,71480
80	8,50010	9,71440	10,92870
20	13,00040	14,85760	16,71480
	27,00040	30,85760	34,71480
	0,77778	0,88889	1,00000
	1,38180	1,57920	1,77660





